

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-278941

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C08G 18/72
H01L 31/02
H01L 33/00

(21)Application number : 2001-014464

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 23.01.2001

(72)Inventor : KAWANABE HISASHI
MEJIKI IZUMI
YAMAZAKI SATOSHI
YAMADA KUNIHIO
ITO NAOTO
TORISU MASAACKI

(30)Priority

Priority number : 2000013786 Priority date : 24.01.2000 Priority country : JP

(54) URETHANE RESIN COMPOSITION FOR SEALANT OF PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a urethane resin and the composition having useful rigidity, reflective index and weather stability to produce a sealant for a photoelectric conversion element of a light emitting diode or the like, a photoelectric conversion device, a light emitting or accepting element, a light emitting diode (LED) lamp, and these manufacturing method.

SOLUTION: The urethane resin composition for the sealant of the photoelectric conversion element is formed from a compound (A) containing an isocyanatic group and a compound (B) containing a hydroxy group. As the compound containing isocyanated group compound selected from among the group of aromatic isocyanate bonding the isocyanate group indirectly to the benzene ring, aliphatic isocyanate, alicyclic isocyanate and these isocyanate delivatives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. === shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1]

[Claim 1] 1) The refractive index measured using d line of the helium light source is 1.45 or more, and it is 2. Glass transition temperature (T_g) is 75 degrees C or more, and it is 3. Urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents with which deltaE measured after the 600-hour exposure with the sunshine weatherometer using a carbon arc lamp comes out, and is characterized by a certain thing 1.5 or less.

[Claim 2] 90% of relative humidity, urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 1 characterized by deltaE after 300-hour processing being 1.5 or less in a 80-degree C thermostatic chamber.

[Claim 3] Urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents given in either of claims 1 and 2 characterized by the content of S atom being 500 ppm or less.

[Claim 4] Urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 1 to 3 characterized by the content of an alkali-metal atom being 10 ppm or less.

[Claim 5] It is the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents which consists of a component (A) containing the compound which has at least two isocyanate radicals, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents which is at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of aliphatic series poly isocyanate, alicyclic (iii) group poly isocyanate and (iv), (i), or (iii) one of the poly isocyanates.

[Claim 6] The compound which has said isocyanate radical — the above (i) — or (iii) the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 5 characterized by being an isocyanurate denaturation object or a prepolymer.

[Claim 7] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in claim 5 and either of six to which mixed initial viscosity at the time of mixing said component (A) and said component (B) in 20 degrees C is characterized by 10 or more mPa-s being 10000 or less mPa-s.

[Claim 8] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 5 to 7 characterized by time amount until the viscosity after mixing of said component (A) and said component (B) reaches the twice of mixed initial viscosity being 20 or less hours for 2 hours or more.

[Claim 9] claims 5-8 characterized by the compound which has said isocyanate radical being polycyclic type alicyclic group poly isocyanate or its denaturation object — the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either.

[Claim 10] Said polycyclic type alicyclic group poly isocyanate is the following general formula [I].

[Formula I]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/05/29

agents characterized by being at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of (iv), (i), or (iii) one of the poly isocyanates.

[Claim 22] It is the manufacture approach of the photoelectrical inverter which carries out reaction hardening closure with the resin constituent which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical for an optoelectric transducer, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) The manufacture approach of the photoelectrical inverter which is at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of aliphatic series poly isocyanate, alicyclic (iii) group poly isocyanate and (iv), (i), or (iii) one of the poly isocyanates.

[Claim 23] The manufacture approach of the photoelectrical inverter according to claim 22 characterized by an optoelectric transducer being luminescence or a photo detector.

[Claim 24] The manufacture approach of the photoelectrical inverter according to claim 23 characterized by an optoelectric transducer being light emitting diode.

[Translation done.]



(type [I]) It is the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 9 characterized by inside, and m and n being polycyclic type alicyclic group diisocyanate expressed with] which expresses the integer of 1-5 independently, respectively. [Claim 11] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 10 characterized by being polycyclic type alicyclic group diisocyanate said whose polycyclic type alicyclic group poly isocyanate is m in said formula [I], and both whose n is 1.

[Claim 12] The compound containing said isocyanate radical is G SOSHIANATO methylbenzene, bis(1-isocyanato-1,1-dimethyl) benzene, 4, and 4'-G SOSHIANATO-dicyclohexyl methane and 1-isocyanato. - Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 5 characterized by being at least one sort chosen from the group of a 3, 5, and 5-trimethyl-3-isocyanato methyl cyclohexane and bisisocyanato methylcyclohexane.

[Claim 13] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 5 to 12 characterized by the compound which has said hydroxyl being a compound which has at least two hydroxyls.

[Claim 14] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either of claims 12 and 13 characterized by the content of the alkali-metal atom contained in the compound which has said at least two hydroxyls being 10 ppm or less.

[Claim 15] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents according to claim 5 to 14 characterized by the glass transition temperature after hardening being at least 75 degrees C.

[Claim 16] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either of the claim terms 5-15 characterized by the refractive indexes by d line of the helium light source after hardening being 1.45-1.80.

[Claim 17] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either of claims 5 and 16 to which deltaE after 300-hour processing is characterized by the content of 1.5 or less and S atom being [the content of 500 ppm or less and an alkali-metal atom] 10 ppm or less in the thermostatic chamber whose deltaE measured after the 600-hour exposure with the sunshine weatherometer using the carbon arc lamp after hardening is 1.5 or less, 90% of relative humidity, and 80 degrees C.

[Claim 18] It is the photoelectrical inverter obtained by carrying out hardening closure with the resin constituent which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical for an optoelectric transducer, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) Photoelectrical inverter which is at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of aliphatic series poly isocyanate, alicyclic (iii) group poly isocyanate and (iv), (i), or (iii) one of the poly isocyanates.

[Claim 19] The photoelectrical inverter according to claim 18 whose optoelectric transducer is luminescence or a photo detector.

[Claim 20] The photoelectrical inverter according to claim 19 whose optoelectric transducer is light emitting diode.

[Claim 21] It is the manufacture approach of the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents characterized by carrying out pyrogenetic reaction hardening of the resin constituent which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) Aliphatic series poly isocyanate, alicyclic (iii) group poly isocyanate, and the manufacture approach of the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2006/05/29

• NOTICES •

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to this urethane system resin constituent, its application, and those manufacture approaches at the urethane system resin list for optoelectric-transducer sealing agents. In more detail, it excels in weatherability and the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents with little coloring and workability are related with the good urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents, the photoelectrical inverter using this urethane system resin as a sealing agent, luminescence or light-receiving equipment, its application and those manufacture approaches, a light emitting diode lamp, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to intercept optical semi-conductors, such as diode, a transistor, and IC, from the open air conventionally, the hermetic seal using a metal, a ceramic, glass, etc. or the resin seal using resin has been performed. Among these, although the hermetic seal is excellent in dependability, the manufacturing cost of a trouble is high. For this reason, the resin seal which can be manufactured by low cost is performed widely. As this sealing agent, an epoxy resin, silicon resin, polyester resin, etc. have been used.

[0003] As a sealing agent of light emitting devices, such as light emitting diode (LED), properties, such as a moisture resistance, b insulation, c thermal resistance, d moldability and workability, e mechanical strength, f purity, g chemical resistance, and h light transmittance, are especially required. Until now, as a sealing agent of light emitting devices, such as LED, the epoxy resin constituent is mainly used, and it can form comparatively easily by transfer molding etc. using the epoxy resin constituent containing an epoxy resin, a curing agent, a hardening accelerator, and a release agent, for example, to such an epoxy resin constituent Epoxy resins, such as the bisphenol A mold, a bisphenol female mold, and a bisphenol smooth S form. Novolak mold epoxy resins, such as o-cresol and a phenol, an alicyclic system epoxy resin, etc. are known. Or as a curing agent A anhydrides, such as anhydrous hexahydrophthalic acid, anhydrous methyl hexahydrophthalic acid, or an anhydrous tetrahydrophthalic acid. Or the epoxy resin constituent for semiconductor device closure using the curing agent of the novolak mold resin which is made to carry out the condensation reaction of the formaldehyde etc. to a phenol, cresol, a xylenol, resorcinol, etc., and is obtained, and other amine systems etc. is known.

[0004] On the other hand, the sealing agent of LED of a reaction type using an isocyanate compound and an active hydrogen compound is known. For example, luminescence or light-receiving equipment which it comes to close with the polymer of the liquefied object which contains at least a kind of compound chosen from aromatic series thiol compounds and aliphatic series thiol compounds and the poly isocyanate compound is known. Moreover, luminescence or light-receiving equipment characterized by coming to be closed with the liquefied polymer containing a polyfunctional isocyanate compound and the isocyanuric acid ester compound which has a sulphydryl group is also known. The optical drawing side of a light emitting device is made to cover at least the high refractive-index resin which further 1, 3~Jl (isocyanate methyl) benzene, and 4-mercaptopmethyl -3, 6-dithia -1 and 8-octane dithiol are made to react, and is

<http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje>

2006/05/29

JP 2001-278941.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/22 ページ

sealing agents which is at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of aliphatic series poly isocyanate, alicycle (iii) group poly isocyanate and (iv), (i), or (ii) one of the poly isocyanates.

(8) — the compound which has said isocyanate radical — the above (i) — or (iii) the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in (5) which is an isocyanurate denaturation object or a prepolymer.

(7) (5) whose mixed initial viscosity at the time of mixing said component (A) and said component (B) in 20 degrees C is 10 or more mPa-s 10000 or less mPa-s, and (6) — urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either.

(8) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either [whose time amount until the viscosity after mixing of said component (A) and said component (B) reaches the twice of mixed initial viscosity is 20 or less hours for 2 hours or more] (5) thru/ or (7).

(9) (5) — (8) whose compound which has said isocyanate radical is polycyclic type alicycle group poly isocyanate or its denaturation object — urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either.

(10) Said polycyclic type alicycle group poly isocyanate is the following general formula [I].

[0011]

[Formula 2]



[type [I] Inside, and m and n are an urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in (9) which is polycyclic type alicycle group diisocyanate expressed with which expresses the integer of 1-5 independently, respectively.

[0012] (11) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in (10) which is polycyclic type alicycle group diisocyanate said whose polycyclic type alicycle group poly isocyanate is m in said formula [I], and both whose n is 1.

(12) The compound containing said isocyanate radical is G SOSHANATO methylbenzene, bis(1-isocyanato -1, 1-dimethyl) benzene, 4, and 4'-G SOSHANATO-dicyclohexyl methane and 1-isocyanato. — Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in (5) which is at least one sort chosen from the group of a 3, 5, and 5-trimethyl-3-isocyanato methyl cyclohexane and bisisocyanato methylcyclohexane.

(13) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either of (5) — (12) whose compounds which have said hydroxyl are compounds which have at least two hydroxyls.

(14) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in (12) or (13) whose content of the alkali-metal atom in the compound which has said at least two hydroxyls is 10 ppm or less.

(15) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either of (5) — (14) whose glass transition temperature after hardening is at least 75 degrees C.

(16) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in either of (5) — (15) whose refractive indexes by d line of the helium light source after hardening are 1.45-1.80.

(17) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents given in (5) or (16) whose content of 500 ppm or less and an alkali-metal atom the content of 1.5 or less and S atom is 10 ppm or less in the thermostatic chamber whose deltaE measured after the sunshine weatherometer 600-hour exposure using the carbon arc lamp after hardening is 1.5 or less, 90% of relative humidity, and 80 degrees C for deltaE after 300-hour processing.

[0013] (18) It is the photoelectrical inverter obtained by carrying out hardening closure with the resin constituent which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical for an optoelectric transducer, and a component (B) containing the compound

obtained, and the semi-conductor luminescence equipment made to come to be inherent in closure resin is also known.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, among these, silicon resin is inferior to the bond strength to a base material, and has the inclination for stickiness to tend to remain in resin. Polyester resin has the trouble that the contraction after hardening is large and it is inferior to hydrolysis-proof nature. The epoxy resin generally used as a closure ingredient of the light emitting device of LED on the other hand has a trouble of temperature rising abruptly with heat of reaction, and it becoming impossible to control a reaction by the case where the setting time is shortened, in being inferior to productivity, in order to heat and stiffen resin over the long duration of about 10 - 20 hours. Furthermore, since the hardening contraction after a reaction is large and takes place quickly, a crack may go into a hardened material. Furthermore, there was coloring by heat or light, and when closing light transmittance falling and reducing the engine performance of LED, and the surface mount mold LED, there was a trouble of a front face not hardening.

[0006] Moreover, although the resin constituent containing the urethane (meta) acrylate obtained by once manufacturing fluorine content (meta) acrylic ester, and making polyol, organic polyisocyanate, and fluorine content (meta) acrylic ester react after that is known for the resin constituent using urethane (meta) acrylate, a reaction is two steps and this has it as a sealing agent for LED. [industrially disadvantageous] Moreover, there is an inclination for the refractive index of the obtained resin to become comparatively low.

[0007] Furthermore, although a high refractive index and transparency are acquired, since the urethane system sealing agent obtained from an isocyanate compound and the active hydrogen compound which contains sulfur in intramolecular contains sulfur, it is inferior to weathering stability, and when it LED-izes, it has the inclination for it to be sulfured and to be easy to carry out melanin of the silver part used into an LED lamp, with impression of an electrical potential difference.

[0008] This invention tends to solve the problem accompanying the above conventional techniques, and aims at offering the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents with rigidity useful as a sealing agent of optoelectric transducers, such as light emitting diode, a refractive index, and weathering stability and a constituent, a photoelectrical inverter, luminescence or a photo detector, a light emitting diode (LED) lamp, and its manufacture approach.

[0009]

[Means for Solving the Problem] That is, this inventions are following (1) thru/ or the thing of (24).

(1) 1 The refractive index measured using d line of the helium light source is 1.45 or more, and it is 2. Glass transition temperature (Tg) is 75 degrees C or more, and it is 3. deltaE measured after the 600-hour exposure with the sunshine weatherometer using a carbon arc lamp comes out 1.5 or less, and it is a certain urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents.

(2) 90% of relative humidity, urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents given in (1) given deltaE after 300-hour processing is 1.5 or less in a 80-degree C thermostatic chamber.

(3) Urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents given in (1) or (2) whose content of S atom is 500 ppm or less.

(4) Urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents given in either [whose content of an alkali-metal atom is 10 ppm or less] (1) thru/ or (3).

[0010] (5) It is the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents which consists of a component (A) containing the compound which has at least two isocyanate radicals, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) Urethane system resin constituent for optoelectric-transducer

<http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje>

2006/05/29

JP 2001-278941.A [DETAILED DESCRIPTION]

4/22 ページ

which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) Photoelectrical inverter which is at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of aliphatic series poly isocyanate, alicycle (iii) group poly isocyanate and (iv), (i), or (ii) one of the poly isocyanates.

(19) Photoelectrical inverter given in (18) whose an optoelectric transducer is luminescence or a photo detector.

(20) Photoelectrical inverter given in (19) whose an optoelectric transducer is light emitting diode.

[0014] (21) It is the manufacture approach of the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents characterized by carrying out pyrogenetic reaction hardening of the resin constituent which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) Aliphatic series poly isocyanate, alicycle (iii) group poly isocyanate.

And the manufacture approach of the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents characterized by being at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of (iv), (i), or (ii) one of the poly isocyanates.

[0015] (22) It is the manufacture approach of the photoelectrical inverter which carries out reaction hardening closure with the resin constituent which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical for an optoelectric transducer, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the benzene ring directly — (ii) The manufacture approach of the photoelectrical inverter which is at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of aliphatic series poly isocyanate, alicycle (iii) group poly isocyanate and (iv), (i), or (ii) one of the poly isocyanates.

(23) The manufacture approach of a photoelectrical inverter given in (22) whose an optoelectric transducer is luminescence or a photo detector.

(24) The manufacture approach of a photoelectrical inverter given in (23) whose an optoelectric transducer is light emitting diode.

[0016]

[Embodiment of the Invention] This invention is concerned with these manufacture approaches at the photoelectrical inverter and list which were closed with the suitable urethane system resin and the suitable urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents, and this urethane system resin.

[0017] the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents of [urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents] this invention — 1 the refractive index measured using d line of the helium light source — 1.45 or more — it is — 2 glass transition temperature (Tg) — 75 degrees C or more — it is — 3 deltaE measured 600 hours [using a carbon arc lamp] after the sunshine weatherometer comes out 1.5 or less.

[0018] This urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents is 4. It is desirable that deltaE after 300-hour processing is 1.5 or less in 90% of relative humidity and a 80-degree C thermostatic chamber.

[0019] This urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents is 5. It is still more desirable that the content of S atom is 500 ppm or less. As for this urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents, it is desirable that the content of an alkali-metal atom is especially 10 ppm or less.

[0020] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents of this invention is what consists of a component (A) containing the compound which has at least two isocyanate radicals, and a component (B) containing the compound which has hydroxyl, the compound which has an isocyanate radical in said component (A) — (i) — the aromatic series poly isocyanate which has the structure which links neither of the isocyanate radicals with the

of this invention. This polymer distribution polyol is the vinyl polymer particle distribution polyol which carried out the distributed polymerization of the ethylene nature partial saturation radical content monomers, such as acrylonitrile and styrene, in polyether polyol using radical initiators, such as azobisisobutyronitrile. The polymer concentration occupied in polyether polyol is 2 thru/ or 50 mass % extent. When using it in this invention, the thing of 10 thru/ or 40 mass % has desirable polymer concentration. As vinyl polymer, the polymer distribution polyol which does 30 mass % content of styrene at least is desirable.

[0096] (The synthetic approach of a hydroxyl end urethane prepolymer) What is necessary is for there to be especially no definition in the synthetic approach of a hydroxyl end urethane prepolymer, and just to compound by the same approach as an isocyanate radical end urethane prepolymer. For example, an excessive amount is used for stoichiometric for hydroxyl to an isocyanate radical, it can bundle up with an isocyanate radical content compound, and can blend, or can crawl, a gap or one side can be taught first, others can be added later, and it can obtain by making all react at 10-130 degrees C for 1 to 150 hours.

[0097] Moreover, in order to raise a reaction rate, it may add and a well-known catalyst may be made to react.

[0098] (Catalyst) As a catalyst used in this invention if needed in the reaction of the compound which has an isocyanate radical, and the compound which has hydroxyl. For example, a dibutyl tin JIRAU rate, dioctyl tin malate, the first tin of octylic acid. Organic titanium compounds, such as organic tin compounds, such as dibutyl tin oxide, and tetrabutyl titanate. Organic lead compounds, such as naphthenic-acid lead and lead octylate, a neo decanoic-acid bismuth. Tertiary amines, such as organic metal system catalysts, such as organic bismuth compounds, such as an octylic acid bismuth, triethylenediamine, triethylamine, a tetramethylenediamine, N-methyl morpholine, N,N-dimethylethanamine, and a dimethyl imidazole, are mentioned. These catalysts are kind independent or can be used combining two or more sorts.

[0099] In these, an organic metal system catalyst is desirable and an organic tin system catalyst is more desirable. As for the amount of the catalyst used in the case of using a catalyst, it is more desirable not to use a catalyst as an object for light emitting diode lamp to an isocyanate compound, although it is 0.01 - 2 % of the weight preferably 0.001 to 5% of the weight.

[0100] (Diluent) In this invention, especially as a diluent used if needed in the reaction of the compound which has an isocyanate radical, and the compound which has hydroxyl, although not limited, the boiling points, such as ethyl acetate, butyl acetate, 2-butanone, the petroleum ether, n-hexane, toluene, a xylene, and a mineral spirit, are comparatively high, for example, and what can secure compatibility is desirable.

[0101] (Cross linking agent) In this invention, especially as a cross linking agent used if needed, it is not limited but the cross linking agent used for manufacture of the usual polyurethane resin constituent can be used. As such a cross linking agent, there are JI (aminomethyl) benzene and 1-amino, for example. - The polyamine like a 3, 5, and 5-trimethyl-3-aminomethyl cyclohexane, bis(aminomethyl) bicyclo [2.2.1] heptane, diamino diphenylmethane, and its polymeric article is mentioned.

[0102] These catalysts, a diluent, a cross linking agent, etc. may be used for manufacture of urethane system resin if needed.

[0103] The urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents concerning [manufacturing method of urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents] this invention can be manufactured by mixing and making the component (A) containing the compound which has said isocyanate radical, and the component (B) containing the compound containing hydroxyl react.

[0104] Moreover, as for the urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents of this invention, it is desirable to fully perform reduced pressure degassing processing for a raw material constituent so that air bubbles may not mix into resin. Although especially the condition is not limited, 10-100 degrees C and the conditions performed for 3 - 60 minutes by 30 or less kPas are mentioned, for example.

[0105] Moreover, little moisture contained for a component (B) is so desirable that there is, 500 ppm or less of 300 ppm or less of moisture contained in the polyol in a component (B) are 200

http://www.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/05/29

JP.2001-278941.A [DETAILED DESCRIPTION]

15/22 ページ

company make), 744 "SANORU" LS-770, 765 (Sankyo Co., Ltd. trademark). The preparation object which added additives, such as an antioxidant like "Sumi Reiser" GA-80 (Sumitomo Chemical Co., Ltd. trademark), an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, and a heat-resistant stabilizer, to ltridation is used, and within a mold, light emitting diode is closed and it may harden. Additives, such as these antioxidants, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, and a heat-resistant stabilizer, may be made to contain in a component (A) or (B) beforehand, or may be added separately. Adding for a component (B) is common.

[0117] Although what is necessary is for there to be especially no limit about the construction material of the mold for manufacturing light emitting diode, and just to use a metal, glass, resin, etc., when the unwinding activity from the mold of the light emitting diode lamp after hardening is taken into consideration, coatings, such as a fluororesin, are performed to a metal and glass, or a release agent is used, applying, or it is desirable to use the thing made of resin, such as good polypropylene of a mold-release characteristic.

[0118] Moreover, the light which especially a limit does not have and was emitted from light emitting diode according to the object to be used also about the configuration of a mold should just be the thing of the configuration which can be used suitably. For example, the thing of the configuration of a round shape, a triangular mold, a rectangular-head mold, a cube mold, the Nogata mold, etc. is mentioned.

[0119] Although there is especially no definition in the light emitting diode used in this invention, compound semiconductors, such as GaAs, GaAlAs, GaP, GaAsP, ZnSe, and ZnS, GaN, are used, for example. Moreover, there is especially no limit also about the luminescent color of light emitting diode, and they are red, green, blue, yellow, a sour orange, yellowish green, white, etc.

[0120] Furthermore, the configuration of the light emitting diode lamp of this invention may be not only the so-called lamp type but a surface mount type.

[0121] In manufacture of the light emitting diode (LED) lamp of this invention Load the mold with light emitting diode beforehand, and it is filled up with the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents of this invention which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and a component (B) which has hydroxyl. It is filled up with the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents of this invention which consists of a component (A) containing the compound which is stiffened under ordinary temperature or heating, or has an isocyanate radical beforehand in a mold, and a component (B) which has hydroxyl. It can manufacture by immersing light emitting diode here and making it harden under ordinary temperature or heating.

[0122]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these examples. Moreover, especially by this invention, unless it refuses, mass criteria are shown "x" etc.

[0123] (Assessment, test method) By the following approach, measurement of IR measurement, hardness, glass transition temperature (and modulus of elasticity), shock resistance, a refractive index (and Abbe number), weathering stability, (a high-humidity/temperature-proof trial), (water absorption), and working life was performed.

[0124] Hydroxyl ** of Analysis (1) of polyether polyol) polyol and hydroxyl ** (unit: mgKOH/g) of the measurement polyol for a residual potassium in polyol are JIS. It measured based on K-1557. The quantum of the part for the residual potassium in polyol (unit: ppm) was carried out using atomic-absorption-analysis equipment (the PerkinElmer, Inc. make, formal:5100PC mold). The limit of determination is 0.1 ppm.

[0125] Analysis of the isocyanate radical content (NCO%) of an isocyanate radical content compound) JIS It measured based on K-1558.

[0126] The (Physical-properties measurement of urethane system resin for optoelectric-transducer sealing agents and constituent) (1) S atom content carried out measurement combustion decomposition, and it considered as the sulfur dioxide, and the titration cell was made to absorb this and the quantum was carried out by the elemental-analysis method (the Mitsubishi Kasei Corp. make, formal TSX-10) which titrates using a platinum electrode. Limit of detection is 100 ppm.

ppm or less preferably.

[0108] Furthermore, it is desirable that there are few moisture contents which are added for a component (B) and which are contained also about an assistant in addition to this. Polyol and other assistants perform reduced pressure dehydration etc. beforehand on the occasion of an activity, and dehydrating is desirable.

[0107] A mixed approach is not carried out, but especially definition may use a static mixer etc., and with low voltage, you may stirring-mix, it may carry out the regurgitation of the 2 liquid of a component (A) and a component (B), and it may carry out collision mixing with high voltage. Moreover, since it uses at least one isocyanate chosen from the group which consists of a derivative of aromatic series isocyanate with the structure which isocyanate does not link with the benzene ring directly, aliphatic series isocyanate, alicyclic group isocyanate, and these isocyanates, the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer encapsulants of this invention has a moderate reaction, beforehand, after mixing, can be stored in a tank etc. and can also use an initial complement.

[0108] When using together two or more sorts of polyols in a component (B), after mixing beforehand, it is desirable to mix with the component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and dissolving is more desirable.

[0109] As for the mixing ratio of the component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and the component (B) containing the compound which has hydroxyl, it is desirable to mix so that the mole ratio (NCO/OH ratio) of the isocyanate radical in a component (A) and the hydroxyl in a component (B) may usually be set to 0.5-2.5, and to make it set to 0.8-1.8, and it is more desirable to mix so that it may be set to 0.8-1.3.

[0110] Although especially shaping (hardening) temperature is not limited, it is desirable that it is usually 5 degrees C - 220 degrees C, and is 20 degrees C - 200 degrees C, and it is more desirable to carry out at 40 degrees C - 180 degrees C.

[0111] 1 minute - 10 hours of cycle time are desirable, and it is more desirable, [of 1 hour - 7 hours] It is desirable to carry out after-cure at 40 more degrees C - 180 degrees C for 1 hour - 12 hours.

[0112] Especially the optoelectric transducer used for the photoelectrical inverter of [its photoelectrical inverter and manufacture approach] this invention is not restricted, for example, a light emitting diode, semiconductor laser, a photodiode, a photo transistor, electroluminescence devices, CCD, a solar battery, etc. are mentioned.

[0113] The photoelectrical inverter of this invention is set by the activity application, can mix the component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and the component (B) containing the compound containing hydroxyl, can prepare a resin constituent, and can manufacture it by supplying, closing and hardening this constituent to the object part of an optoelectric transducer.

[0114] Especially luminescence or the photo detector used for luminescence or light-receiving equipment concerning Gits luminescence or light-receiving equipment, and manufacture approach) this invention is not restricted, but is a light emitting diode, semiconductor laser, a photodiode, a photo transistor, electroluminescence devices, CCD, etc. among the above-mentioned photoelectrical inverters.

[0115] Luminescence or light-receiving equipment of this invention is set by the activity application, can mix the component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and the component (B) containing the compound containing hydroxyl, can prepare a resin constituent, and can manufacture it by supplying, closing and hardening this constituent to luminescence or the object part of a photo detector.

[0116] The light emitting diode (LED) lamp concerning [its light emitting diode (LED) lamp and manufacture approach] this invention it responds to the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents which consists of a component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and a component (B) which has hydroxyl at the need. For example "IRUGA NO." # - 1010 and 1076 (Tiba Specialty Chemicals trademark) -- "Reed NO." BHT, BB, GSY-930 (well FAIDO trademark), "Tinuvin" 327, 328, a B-75 Tiba Specialty Chemicals trademark, "TOMISOBUN" 800 (a well FAIDO trademark, the Yoshitomi fine chemical

http://www.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/05/29

JP.2001-278941.A [DETAILED DESCRIPTION]

18/22 ページ

[0127] (2) The quantum was carried out with the atomic-absorption-analysis equipment (the Hitachi, Ltd. make, format Z-5000) using the measurement graphite furnace for a potassium. The limit of determination is 0.05 ppm.

[0128] (3) IR measurement : using the infrared spectrophotometer by Shimadzu Corp., the peak of the isocyanate radical of 2270cm-1 was pursued and whenever [conclusion / of a reaction] was investigated.

[0129] (4) Hardness : it carried out using a ShoreA mold and ShoreD mold DEYURO meter.

[0130] (5) Glass transition temperature, an elastic modulus : it carried out using the solid-state viscoelasticity measuring device (the SEIKO electronic industry company make) in the frequency of 5Hz, and the programming rate of 5 degrees C / min. Glass transition temperature (T_g) was made into the peak location of tandelta. The elastic modulus was made into the value of the storage modulus in 30 degrees C.

[0131] (6) Shock resistance : JIS The sample cast in the carbon button mold set to K-6262 was fallen from height of 2m to the concrete side, and the condition of a sample was observed.

[0132] (7) Refractive index: It measured at 20 degrees C using Pulfrich refractometer. In addition, the value of a refractive index used the refractive index by d line (587.6nm) of the helium light source.

[0133] (8) Weathering stability : using the sunshine weatherometer which equipped the carbon arc lamp, the sample was observed after 600-hour progress and the degree of yellowing was observed. The degree of yellowing measured the color difference (deltaE) using the C[by Tokyo Denshoku Co., Ltd.]-5120 hue color difference meter.

[0134] (9) The 50mmx50mmx2mm sample piece hardened [which hardened and high-humidity/temperature/-proof /-examined] was gently put on 80 degrees C and the thermostatic chamber of 90% of relative humidity for 300 hours, and change (degree of yellowing) of the appearance of a sample was observed. The degree of yellowing measured the color difference (deltaE) using the C[by Tokyo Denshoku Co., Ltd.]-5120 hue color difference meter.

[0135] (10) Water absorption : JIS It carried out to K-7209 (the water absorption and the boiling-water water absorption test method of plastics) by the approach of a publication. Magnitude of a sample piece was set to 50mmx50mmx2mm.

[0136] (11) Working life : after having measured the component (A) containing the compound which has an isocyanate radical in 20 degrees C and the interior of a room of 50% of relative humidity, and the component (B) containing the compound which has hydroxyl so that it might be set to a total of 100g, and stirring them for 10 minutes, time amount until the viscosity 5 minutes after mixed initiation doubles was measured using the B8M mold rotational viscometer, and it considered as working life.

[0137] (Assessment of a light emitting diode lamp, test method) (1) The appearance after a fading test: The hardened light emitting diode lamp was gently put on 80 degrees C and the thermostatic chamber of 90% of relative humidity for 300 hours, and change (degree of yellowing) of the appearance of a sample was observed. The degree of yellowing measured the color difference (deltaE) using the C[by Tokyo Denshoku Co., Ltd.]-5120 hue color difference meter. As for assessment, deltaE showed as "x" "O" and the case where 1.5 was exceeded, or less for 1.5.

[0138] Example 1 of preparation preparation of the material of construction [Composition of Polyol A]
580.2g pentaerythritol and a 86.23g potassium hydroxide were inserted in the autoclave made from pressure-proofing (only henceforth an autoclave) which was attached in an agitator, a temperature control meter, a manometer, nitrogen installation tubing, and monomer installation tubing under nitrogen-gas-atmosphere mind. Subsequently, at the room temperature, the nitrogen purge was performed and it decompressed to 6.5kPa, then, the reaction was continued until it carries out temperature up gradually to 115 degrees C and change was no longer accepted in the pressure of an autoclave at this temperature, having carried out package insertion and stirring 897.3g propylene oxide. Then, at this temperature, it decompressed for 30 minutes on 885Pa conditions, unreacted propylene oxide was collected, and the crude polyol A was obtained.

[0139] Next, this crude polyol A was inserted in a thermometer, an agitator, a water cooling type capacitor, nitrogen installation tubing, and the separable flask (only henceforth a separable flask) equipped with a reduced pressure line, and temperature up was carried out to 80 degrees C. At this temperature, to one mol of potassium hydroxides in the crude polyol A, 1.03-mol oxalic acid (gestalt of 5% of the weight of a water solution) was added, and this temperature performed the reaction for 3 hours. Then, this actuation was eventually performed on 110 degrees C and the conditions of 1.33 or less kPa for 3 hours, performing temperature up and reduced pressure. Subsequently, the filter paper with a maintenance particle size of 1 micrometer performed filtration under reduced pressure, and polyols were collected. The amount of 1.393.5 mgKOH/g and residual potassium of the hydroxyl value of the obtained polyol A was 1.5 ppm.

[0140] In addition, the polyol used in the example shown below was compounded according to the above-mentioned approach, and the quantum of the part for the residual potassium in the hydroxyl value and polyol was carried out by the above-mentioned approach.

[0141] The example 2 of preparation [composition of an isocyanate radical end urethane prepolymer (A-1)]

drying — making — a nitrogen purge — having carried out — stirring — equipment — with — one — l. — a separable flask — — — KOSUMONETO™ (trademark) — NBDI™ — (the mixture of 2 and 5-G SOSHIANATO methyl bicyclo [2.2.1] heptane and 2 and 6-G SOSHIANATO methyl bicyclo [2.2.1] heptane, the Mitsui Chemicals, Inc. make, and Following NBDI are called) — — 893.4 — g — teaching — here — preparation — an example — one — having obtained — polyol — A — 106.8g was added. NCO% the bottom of a nitrogen air current, and after performing a reaction at 100 degrees C for 8 hours and riping at a room temperature for one day The isocyanate radical end urethane prepolymer (A-1) of 30.0 was obtained.

[0142] The example 3 of preparation [composition of an isocyanate radical end urethane prepolymer (A-2)]

Polyol A which taught NBDI833.6g and was obtained in the example 1 of preparation here using the equipment same with having used for preparation of the isocyanate radical end urethane prepolymer of said example 1 of preparation 186.4g was added. NCO% the bottom of a nitrogen air current, and after performing a reaction at 100 degrees C for 8 hours and riping at a room temperature for one day The isocyanate radical end urethane prepolymer (A-2) of 24.0 was obtained.

[0143] The example 4 of preparation [composition of an isocyanate radical end urethane prepolymer (A-3)]

Polyol A which taught "KOSUMONETO™ (trademark) T-80" (mixture [of 80/20-fold quantitative ratio of 2 and 4-tolylene diisocyanate and 2 and 6-tolylene diisocyanate], Mitsui Chemicals, Inc. make) 776.3g, and was obtained in the example 1 of preparation here using the equipment same with having used for preparation of the isocyanate radical end urethane prepolymer of said example 1 of preparation 223.7g was added. NCO% the bottom of a nitrogen air current, and after performing a reaction at 100 degrees C for 3 hours and riping at a room temperature for one day The isocyanate radical end urethane prepolymer (A-3) of 24.0 was obtained.

[0144] The example 5 of preparation [composition of an isocyanate radical end urethane prepolymer (A-4)]

It carried out using the equipment same with having used for preparation of the isocyanate radical end urethane prepolymer of said example 1 of preparation. "KOSUMONETO™ (trademark) PH" (4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, Mitsui Chemicals, Inc. make) Polyol A which taught 898.0g and was obtained in the example 1 of preparation here 102.0g was added. A reaction is performed at 100 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours, and it is NCO%. The isocyanate radical end urethane prepolymer (A-4) of 24.0 was obtained.

[0145] The example 6 of preparation [composition of an isocyanate radical end urethane prepolymer (A-5)]

It carried out using the equipment same with having used for composition of the isocyanate radical end urethane prepolymer of said example 1 of preparation. Polyol A which taught

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/05/29

"bamboo NETO™ (trademark) 500" (1, 3-JI (isocyanato methyl) benzene, Takeda Chemical Industries, Ltd. make), and was obtained in the example 1 of preparation here 197.6g was added. [802.4g] NCO% the bottom of a nitrogen air current, and after performing a reaction at 100 degrees C for 3 hours and riping at a room temperature for one day The isocyanate radical end urethane prepolymer (A-5) of 24.0 was obtained.

[0146] The example 7 of preparation [composition of an isocyanate radical end urethane prepolymer (A-6)]

It carried out using the equipment same with having used for composition of the isocyanate radical end urethane prepolymer of said example 1 of preparation. Polyol A which taught

"bamboo NETO™ (trademark) 800" (1, 3-JI (isocyanato methyl) cyclohexane, Takeda Chemical Industries, Ltd. make), and was obtained in the example 1 of preparation here 186.5g was added. [188.5g] NCO% the bottom of a nitrogen air current, and after performing a reaction at 100 degrees C for 8 hours and riping at a room temperature for one day The isocyanate radical end urethane prepolymer (A-6) of 24.0 was obtained.

[0147] The example 8 of preparation [composition of an isocyanate derivative content poly isocyanate compound (A-7)]

It prepared by the approach given in JP.11-302351.A. That is, 2-ethyl hexane -1 and 3-diol 3.0g was added and stirred to 10% tetrabutylammonium hydroxide / 3.0g of methanol solution. Under stirring, reduced pressure distilling off was carried out, the methanol was removed, 2-ethyl hexane -1 and 3-diol were added, and it considered as 3 quantification catalytic liquid as about 1% of concentration. NBDI300g was inserted in the 500ml separable flask equipped with a cooling pipe, a thermometer, a tap funnel, and stirring equipment, and solution temperature was kept at 60 degrees C, it stirred under nitrogen-gas-atmosphere mind, and 3 quantification catalytic liquid was dropped small quantity every. Since the invert ratio to 3 quantification objects exceeded 40% about 60 minutes after reaction initiation, 3 quantification reactions were suspended for solution temperature lifting and by stirring for 30 minutes at 100 degrees C. After cooling liquid to a room temperature, the unreacted NBDI monomer was removed using dropping-type molecular distillation equipment under conditions (150 degrees C and 6.7Pa). The NCO% of A-7 obtained was 17.6.

[0148] The following actuation was performed in the air-conditioned room of 50% of 25-degree-C relative humidity.

[0149] hydroxyl ** 874 mgKOH/g which added propylene oxide (PO is called hereafter) to 2-ethyl-2-hydroxymethyl -1 and one mol (Following TMP is called) of 3-diols while putting NBDI100.0g into the example 1 stainless-steel cup and stirring with stirring equipment, and a residual potassium — in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and 0.9 ppm [per part] polyol (Polyol B is called below) 62.3g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0150] Putting in and stirring NBDI100.0g using the same equipment as example 2 example 1, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and hydroxyl ** 874 mgKOH/g and polyol of 1.1 ppm of residual potassium parts 91.4g which added PO to TMP were dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and reacting under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0151] Putting in and stirring NBDI100.0g using the same equipment as example 3 example 1, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and hydroxyl ** 462 mgKOH/g and polyol of 1.3 ppm of residual potassium parts 117.9g which added PO to dipentaerythritol were dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and reacting under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/05/29

[0152] NBDI86.0g is put into 44.0g (A-7) of isocyanate derivative content poly isocyanate compounds obtained in the example 8 of example 4 preparation, the stirring dissolution is carried out, and it is NCO%. 110.0g of isocyanate compounds of 31.5 was prepared. Stirring 100.0g of this poly isocyanate compound with stirring equipment for the same equipment as an example 1, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and polyol B48.1g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0153] Putting isocyanate radical end urethane prepolymer (A-1) 100.0g compounded in the example 2 of example 5 preparation into the same stainless steel cup as an example 1, and stirring it, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and polyol B45.8g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0154] Putting isocyanate radical end urethane prepolymer (A-2) 100.0g compounded in the example 3 of example 6 preparation into the same stainless steel cup as an example 1, and stirring it, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and polyol B36.7g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0155] Putting isocyanate radical end urethane prepolymer (A-5) 100.0g compounded in the example 6 of example 7 preparation into the same stainless steel cup as an example 1, and stirring it, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and polyol B36.7g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0156] Putting isocyanate radical end urethane prepolymer (A-6) 100.0g compounded in the example 7 of example 8 preparation into the same stainless steel cup as an example 1, and stirring it, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and polyol B36.7g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0157] After having taught 2-ethyl -1 and 3-hexandiol 71.0g, carrying out stirring mixing for 10 minutes and making it dissolve in homogeneity, stirring example 9NBDI100.0g at 25 degrees C, transferred this homogeneity solution to metal mold, it was made to react at 100 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, after-cure was processed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0158] Stirring example 102-ethyl -1 and 3-hexandiol 127.8g at 25 degrees C, glycerol 5.98g was mixed and polyol mixed liquor (C) was obtained. After having taught polyol (mixed liquor C) 68.9g, carrying out stirring mixing for 10 minutes and making it dissolve in homogeneity, stirring NBDI100.0g at 25 degrees C, it was made to react at 100 degrees C like an example 1 for 5 hours, after-cure was processed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0159] Stirring example 112-ethyl -1 and 3-hexandiol 127.8g at 25 degrees C, 1 and 4-hexandiol 11.5g was mixed and polyol (mixed liquor D) 139.3g was obtained. After having taught polyol (mixed liquor D) 69.6g, carrying out stirring mixing for 10 minutes and making it dissolve in homogeneity, stirring NBDI100.0g at 25 degrees C, it was made to react at 100 degrees C like an example 1 for 5 hours, after-cure was processed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0160] Polyurethane resin was obtained by the same approach as an example 1 except having used polyol B73.7g as a component (B), using "KOSUMONETO™ (trademark) T-80" (Mitsui Chemicals, Inc. make) 100.0g as an example of comparison 1 isocyanate radical component (A).

[0161] "KOSUMONETO™ (trademark) PH" (Mitsui Chemicals, Inc. make) beforehand dissolved as an example of comparison 2 isocyanate radical component (A) 100.0g is used and it is Polyol B as a component (B). 51.3g was used. "KOSUMONETO PH" deposited immediately after mixed initiation, and stirring became impossible.

[0162] A-3 compounded in the example 4 of preparation as an example of comparison 3 isocyanate radical component (A) Polyol B which used 100.0g and was used in the example 1 as a component (B) Polyurethane resin was obtained by the same approach as an example 1 except having used 36.7g.

[0163] A-4 compounded in the example 5 of preparation as an example of comparison 4 isocyanate radical component (A) Polyol B which used 100.0g and was used in the example 1 as a component (B) Polyurethane resin was obtained like the example 1 except having used 36.7g.

[0164] Putting 1 and 3-JI (isocyanato methyl) benzene 100.0g into an example of comparison 5 stainless-steel cup, and stirring with stirring equipment, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) 129.8g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, after-cure was processed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0165] Putting NBDI100.0g into an example of comparison 6 stainless-steel cup, and stirring with stirring equipment, in addition, stirring mixing was carried out for 10 minutes, and pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate) 118.6g was dissolved in homogeneity so that a bubble might not be involved in. After transferring this homogeneity solution to 50mmx50mm metal mold and making it react under nitrogen-gas-atmosphere mind and in 100-degree C oven for 5 hours, processing of after-cure was performed at 150 degrees C for 3 hours, and transparent and colorless polyurethane resin was obtained.

[0166] In examples 1-11 and all the examples 1-6 of a comparison, the absorption peak accompanying an isocyanate radical was not accepted in IR measurement. Moreover, both S atom contents of the examples 5 and 6 of a comparison were 14% to S atom content of examples 1-11 and the examples 1-4 of a comparison having been below limit of detection.

[0167] Each measurement result of the urethane resin obtained in examples 1-11 and the examples 1-6 of a comparison is shown in a table 1 and a table 2.

[0168]

[A table 1]

(表 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポリオール成分の含有率/重量%	0.9	1.1	1.3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—
組成物中のポリウレタン含有率/重量%	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	—
硬度(Hmm)	880	890	900	910	890	900	900	890	920
ガラス転移温度/℃	84	80	128	134	118	121	118	118	78
弾性率/MPa	2.2×10^9	2.0×10^9	2.6×10^9	2.6×10^9	2.1×10^9	2.5×10^9	2.2×10^9	2.1×10^9	4.0×10^9
屈折率	1.51	1.51	1.51	1.59	1.52	1.52	1.50	1.54	1.48
熱膨張係数(ΔD)	1.0	1.1	0.9	1.2	1.0	1.1	1.3	0.9	0.9
熱収縮率(ΔD)	1.1	1.3	0.9	1.1	1.1	1.1	1.3	1.1	1.0
熱伝導率	0.08	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	2.14
熱膨張率/MPa-s	80	90	190	900	1100	3200	3500	3000	50
可塑時間	9時間	11時間	8時間	5時間	8時間	7時間	4, 5時間	10時間	10時間
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明

(0169)

[A Table 2]

(表 2)

	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリオール成分の含有率/重量%	—	—	0.9	0.9	0.9	0.9	—	—
組成物中のポリウレタン含有率/重量%	—	—	0.5	0.6	0.7	0.7	—	—
硬度(Hmm)	840	820	890	測定不可	910	880	850	890
ガラス転移温度/℃	81	80	92	測定不可	123	113	101	105
弾性率/MPa	6.0×10^9	4.5×10^9	2.6×10^9	測定不可	2.3×10^9	2.2×10^9	1.8×10^9	1.9×10^9
屈折率	1.50	1.50	1.54	測定不可	1.54	1.53	1.56	1.59
熱膨張係数(ΔD)	1.0	1.0	0.9	測定不可	0.4	0.4	2.1	1.9
熱収縮率(ΔD)	1.0	1.1	0.4	測定不可	7.0	9.9	2.6	2.0
熱伝導率	1.82	1.90	0.07	測定不可	0.08	0.05	0.13	0.14
熱膨張率/MPa-s	90	30	200	測定不可	3000	11000	29	30
可塑時間	10時間	0.5時間	25分	測定不可	40分	20分	22時間	>24時間
外観	無色透明	無色透明	無色透明	白濁	無色透明	白濁	無色透明	無色透明

[0170] The light emitting diode lamp was produced using the urethane prepolymer (A-1) and polyol which were used in the application example 1 example 6. Stirring mixing of an urethane prepolymer (A-1) and the polyol was carried out for 10 minutes by the same approach as an example, and it was made to dissolve in homogeneity. This liquid was slushed into the mold with

a bore [of 5mm], and a depth of 10mm after performing degassing actuation for 10 minutes under the reduced pressure conditions of 2.6kPa(s). Then, it was installed by the leadframe into the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents which carried out casting to the mold, and the GaAlAs system light emitting diode which gave wire bonding was immersed. Next, the mold was moved to 100-degree C oven, it reacted for 3 hours, after-cure was performed at 120 degrees C after that for 5 hours, and the light emitting diode lamp of this invention was obtained.

[0171] The light emitting diode lamp was produced by the same approach as the application example 1 using the component (A) and component (B) of the example 5 of example of application comparison 1 comparison.

[0172] The assessment result of the light emitting diode lamp obtained in the application example 1 and the example 1 of an application comparison is shown in a table 3.

[0173]

[A table 3]

	応用実施例 1	応用比較例 1
耐熱試験後の外観	○	×

[0174]

[Effect of the Invention] The urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents concerning this invention it is the urethane system resin constituent for optoelectric-transducer sealing agents obtained from the component (A) containing the compound which has an isocyanate radical, and the component (B) containing the compound which has hydroxyl. The aromatic series isocyanate which has the structure where an isocyanate radical does not link directly the compound which has an isocyanate radical with the benzene ring. Since it is considering as at least one compound chosen from the group which consists of a derivative of aliphatic series isocyanate, alicyclic group isocyanate, and these isocyanates, there is little coloring, it has the outstanding heatproof and weathering stability, and a high elastic modulus, and hardenability is good. Moreover, working life is long and excellent in workability.

[0175] Furthermore, since the light-emitting-diode lamp concerning this invention is carrying out reaction hardening closure using the resin constituent which consists of a component (A) containing at least one compound chosen from the group which consists of the aromatic-series isocyanate which has the structure where of an isocyanate radical does not link a light emitting diode with the benzene ring directly, aliphatic-series isocyanate, and alicyclic group isocyanate, and a component (B) containing hydroxyl, it has said description, is excellent in the workability at the time of closure, and excellent in weathering stability.

[Translation done.]

URETHANE RESIN COMPOSITION FOR SEALANT OF PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

Patent number: JP2001278941

Publication date: 2001-10-10

Inventor: KAWANABE HISASHI; MEJIKI IZUMI; YAMAZAKI SATOSHI; YAMADA KUNIHIRO; ITO NAOTO; TORISU MASAOKI

Applicant: MITSUI CHEMICALS INC

Classification:

- international: C08G18/72; H01L31/02; H01L33/00; C08G18/00; H01L31/02; H01L33/00; (IPC1-7): C08G18/72; H01L31/02; H01L33/00

- european:

Application number: JP20010014464 20010123

Priority number(s): JP20010014464 20010123; JP200000013786 20000124

Report a data error here

Abstract of JP2001278941

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a urethane resin and the composition having useful rigidity, reflective index and weather stability to produce a sealant for a photoelectric conversion element of a light emitting diode or the like, a photoelectric conversion device, a light emitting or accepting element, a light emitting diode (LED) lamp, and these manufacturing method. **SOLUTION:** The urethane resin composition for the sealant of the photoelectric conversion element is formed from a compound (A) containing an isocyanatic group and a compound (B) containing a hydroxy group. As the compound containing isocyanated group compound selected from among the group of aromatic isocyanate bonding the isocyanate group indirectly to the benzene ring, aliphatic isocyanate, alicyclic isocyanate and these isocyanate derivatives.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-278941

(P2001-278941A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 18/72		C 0 8 G 18/72	Z 4 J 0 3 4
H 0 1 L 31/02		H 0 1 L 33/00	N 5 F 0 4 1
33/00		31/02	B 5 F 0 8 8

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-14464 (P2001-14464)

(22) 出願日 平成13年1月23日 (2001. 1. 23)

(31) 優先権主張番号 特願2000-13786 (P2000-13786)

(32) 優先日 平成12年1月24日 (2000. 1. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 川那部 恒

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 女鹿 泉

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 発光ダイオード等の光電変換素子の封止材として有用な剛性、屈折率、耐候安定性を有した光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂及び組成物、光電変換装置、発光または受光素子、発光ダイオード (L E D) ランプ、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分 (A) とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分 (B) とから得られる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であり、イソシアネート基を有する化合物をイソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、及びこれらイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を用いたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) ヘリウム光源のd線を用いて測定した屈折率が1.45以上であり、

2) ガラス転移温度(T_g)が75℃以上であり、

3) カーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーターで600時間照射後に測定したΔEが1.5以下、

であることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

【請求項2】 相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後のΔEが1.5以下であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

【請求項3】 S原子の含有量が500ppm以下であることを特徴とする請求項1, 2のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

【請求項4】 アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

【請求項5】 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であって、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が、(i)いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、(ii)脂肪族*

* リンソシアネート、(iii)脂環族ポリイソシアネート、ならびに(iv)(i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項6】 前記イソシアネート基を有する化合物が前記(i)乃至(iii)のイソシアネート変性体またはブレポリマーであることを特徴とする請求項5記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項7】 20℃において前記成分(A)と前記成分(B)を混合した際の混合初期粘度が10mPa・s以上10000mPa・s以下であることを特徴とする請求項5, 6いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項8】 前記成分(A)と前記成分(B)の混合後の粘度が、混合初期粘度の2倍に達するまでの時間が2時間以上20時間以下であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項9】 前記イソシアネート基を有する化合物が多環式脂環族ポリイソシアネートまたはその変性体であることを特徴とする請求項5～8いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項10】 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが下記一般式[I]

【化1】



【式[I]中、m、nはそれぞれ独立に1～5の整数を表す】で表される多環式脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項11】 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが前記式[I]中のm、nがともに1である多環式脂環族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項10に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項12】 前記イソシアネート基を含有する化合物がジイソシアナトメチルベンゼン、ビス(1-イソシアナト-1,1-ジメチル)ベンゼン、4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン、1-イソシアナト-3,5,5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンの群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項13】 前記ヒドロキシル基を有する化合物が少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物であることを特徴とする請求項5～12のいずれかに記載の光

電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項14】 前記少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物中に含有される、アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下であることを特徴とする請求項12, 13のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項15】 硬化後のガラス転移温度が少なくとも75℃であることを特徴とする請求項5～14のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項16】 硬化後のヘリウム光源のd線による屈折率が1.45～1.80であることを特徴とする請求項5～15のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項17】 硬化後のカーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーターで600時間照射後に測定したΔEが1.5以下、

相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後のΔEが1.5以下、

S原子の含有量が500ppm以下、

アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下であることを特徴とする請求項5、16のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【請求項18】 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる樹脂組成物で硬化封止して得られる光電変換装置であって、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに(iv) (i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換装置。

【請求項19】 光電変換素子が、発光または受光素子である請求項18に記載の光電変換装置。

【請求項20】 光電変換素子が発光ダイオードである請求項19に記載の光電変換装置。

【請求項21】 イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる樹脂組成物を加熱反応硬化させることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法であって、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が、(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに(iv) (i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法。

【請求項22】 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる樹脂組成物で反応硬化封止する光電変換装置の製造方法であって、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が、(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに(iv) (i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換装置の製造方法。

【請求項23】 光電変換素子が発光または受光素子であることを特徴とする請求項22に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項24】 光電変換素子が発光ダイオードであることを特徴とする請求項23に記載の光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂並びに該ウレタン系樹脂組成物、その用途およびそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、耐候性に優れ着色が少ない光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂、作業性が良好な光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物、該ウレタン系樹脂を封止材として用いた光電変換装置、発光または受光装置、その用途およびそれらの製造方法、発光ダイオードランプとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ダイオード、トランジスタ、ICなどの光半導体を外気から遮断するため、金属、セラミック、ガラス等を用いた気密封止あるいは樹脂を用いた樹脂封止が行われてきた。このうち、気密封止は信頼性に優れているが、製造コストが高いのが問題点である。このため、低コストで製造することができる樹脂封止が広く行われている。この封止材としては、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂などが用いられてきた。

【0003】とりわけ発光ダイオード(LED)などの発光素子の封止材としては、a)耐湿性、b)絶縁性、c)耐熱性、d)成形性および作業性、e)機械強度、f)純度、g)耐薬品性、h)光透過率等の特性が必要である。これまで、LEDなどの発光素子の封止材としてはエポキシ樹脂組成物が主に用いられており、エポキシ樹脂と硬化剤と硬化促進剤と離型剤を含有するエポキシ樹脂組成物を用いてトランスファー成形等により比較的簡単に形成することができる。例えば、このようなエポキシ樹脂組成物には、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型等のエポキシ樹脂、あるいはオルトクレゾール、フェノール等のノボラック型エポキシ樹脂、および脂環式系エポキシ樹脂等が知られ、硬化剤としては、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸等の酸無水物、あるいはフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン等とホルムアルデヒド等とを縮合反応させて得られるノボラック型樹脂、その他にアミン系の硬化剤等を用いた半導体素子封止用エポキシ樹脂組成物が知られている。

【0004】他方、イソシアネート化合物と活性水素化合物を用いた反応型のLEDの封止材が知られている。例えば、芳香族チオール化合物および脂肪族チオール化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物とポリイソシアネート化合物とを含む液状物の重合体で封止されてなる発光または受光装置が知られている。また、多官能イソシアネート化合物とメルカプト基を有するイソシアヌル酸エステル化合物とを含有する液状の重合体で封止されてなることを特徴とする発光または受光装置も知られている。さらには1,3-ジ(イソシアナトメチル)ベ

ンゼンと4-メルカプトメチル-3,6-ジチア-1,8-オクタンジチオールとを反応させて得られる高屈折率樹脂を少なくとも発光素子の光取出し面に被覆させて封止樹脂に内在させてなる半導体発光装置も知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのうち、シリコン樹脂は基材に対する接着強度に劣り、樹脂にべたつきが残りやすい傾向がある。ポリエステル樹脂は硬化後の収縮が大きく、耐加水分解性に劣るという問題点がある。一方、一般にLEDの発光素子の封止材料として用いられるエポキシ樹脂は、樹脂を10~20時間程度の長時間にわたって加熱して硬化させるため、生産性に劣るうえ、硬化時間を短縮させた場合では、反応熱により温度が急上昇し反応を制御できなくなるという問題点がある。さらに、反応後の硬化収縮が大きく、急速に起こるため、硬化物にクラックが入ったりすることがある。さらには、熱または光による着色があり、光透過率が低下しLEDの性能を低下させること、表面実装型LEDを封止する際に表面が硬化しない等の問題点があった。

【0006】また、ウレタン(メタ)アクリレートを用いた樹脂組成物では、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステルを一旦製造し、その後ポリオールと有機ポリイソシアネートとフッ素含有(メタ)アクリル酸エステルとを反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートを含有する樹脂組成物が知られているが、これは反応が2段階であり、LED用封止材としては工業的に不利である。また、得られた樹脂の屈折率が比較的低くなる傾向がある。

【0007】さらに、イソシアネート化合物と分子内に硫黄を含有する活性水素化合物から得られるウレタン系封止材は高い屈折率と透明性が得られるが、硫黄を含有するため耐候安定性に劣り、LED化した場合、電圧の印加に伴い、LEDランプ中に使用される銀製部位が硫化され、黒化しやすいという傾向がある。

【0008】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、発光ダイオード等の光電変換素子の封止材として有用な剛性、屈折率、耐候安定性を有した光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂及び組成物、光電変換装置、発光または受光素子、発光ダイオード(LED)ランプ、及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、以下の(1)乃至(24)のものである。

<1> 1) ヘリウム光源のd線を用いて測定した屈

折率が1.45以上であり、

2) ガラス転移温度(Tg)が75℃以上であり、

3) カーボンアークランプを用いたサンシャインウエザオメーターで600時間照射後に測定したΔEが1.5以下、である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。
<2> 相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後のΔEが1.5以下である<1>記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

<3> S原子の含有量が500ppm以下である<1>、<2>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

<4> アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下である<1>乃至<3>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂。

【0010】<5> 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であって、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が、

(i) いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、(ii) 脂肪族ポリイソシアネート、(iii) 脂環族ポリイソシアネート、ならびに(iv) (i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<6> 前記イソシアネート基を有する化合物が前記(i)乃至(iii)のイソシアヌレート変性体またはブレポリマーである<5>記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<7> 20℃において前記成分(A)と前記成分(B)を混合した際の混合初期粘度が10mPa・s以上10000mPa・s以下である<5>、<6>いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

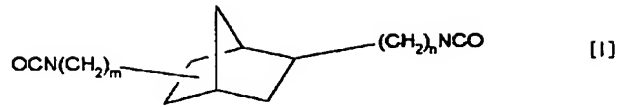
<8> 前記成分(A)と前記成分(B)の混合後の粘度が、混合初期粘度の2倍に達するまでの時間が2時間以上20時間以下である<5>乃至<7>のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<9> 前記イソシアネート基を有する化合物が多環式脂環族ポリイソシアネートまたはその変性体である<5>~<8>いずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

<10> 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが下記一般式[1]

【0011】

【化2】



【式〔I〕中、 m 、 n はそれぞれ独立に1～5の整数を表す】で表される多環式脂環族ジイソシアネートである、＜9＞に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【0012】＜11＞ 前記多環式脂環族ポリイソシアネートが前記式〔I〕中の m 、 n がともに1である多環式脂環族ジイソシアネートである＜10＞に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

＜12＞ 前記イソシアネート基を含有する化合物がジイソシアナトメチルベンゼン、ビス（1-イソシアナト-1,1-ジメチル）ベンゼン、4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン、1-イソシアナト-3,5,5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンの群から選ばれる少なくとも1種である＜5＞に記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

＜13＞ 前記ヒドロキシル基を有する化合物が少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物である＜5＞～＜12＞のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

＜14＞ 前記少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物中のアルカリ金属原子の含有量が10ppm以下である＜12＞、＜13＞のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

＜15＞ 硬化後のガラス転移温度が少なくとも75℃である＜5＞～＜14＞のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

＜16＞ 硬化後のヘリウム光源のd線による屈折率が1.45～1.80である＜5＞～＜15＞のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

＜17＞ 硬化後のカーボンアークランプを用いたサンシャインウェザオメーター600時間照射後に測定した ΔE が1.5以下、相対湿度90%、80℃の恒温で300時間処理後の ΔE が1.5以下、S原子の含有量が500ppm以下、アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下である＜5＞、＜16＞のいずれかに記載の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物。

【0013】＜18＞ 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（B）とからなる樹脂組成物で硬化封止して得られる光電変換装置であって、前記成分（A）中のイソシアネート基を有する化合物が（i）いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、（ii）脂肪族ポリイソシアネート、（iii）脂環族ポリイソシアネート、ならびに（iv）（i）乃至（iii）いづれ

かのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換装置。

＜19＞ 光電変換素子が、発光または受光素子である＜18＞に記載の光電変換装置。

＜20＞ 光電変換素子が発光ダイオードである＜19＞に記載の光電変換装置。

【0014】＜21＞ イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（B）とからなる樹脂組成物を加熱反応硬化させることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法であって、前記成分（A）中のイソシアネート基を有する化合物が、（i）いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、（ii）脂肪族ポリイソシアネート、（iii）脂環族ポリイソシアネート、ならびに（iv）（i）乃至（iii）いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造方法。

【0015】＜22＞ 光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分（A）とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分（B）とからなる樹脂組成物で反応硬化封止する光電変換装置の製造方法であって、前記成分（A）中のイソシアネート基を有する化合物が、（i）いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、（ii）脂肪族ポリイソシアネート、（iii）脂環族ポリイソシアネート、ならびに（iv）（i）乃至（ii）いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換装置の製造方法。

＜23＞ 光電変換素子が発光または受光素子である＜22＞に記載の光電変換装置の製造方法。

＜24＞ 光電変換素子が発光ダイオードである＜23＞に記載の光電変換装置の製造方法。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は光電変換素子封止材用に好適なウレタン系樹脂及びウレタン系樹脂組成物、該ウレタン系樹脂により封止した光電変換装置、並びにこれらの製造方法に関わるものである。

【0017】〔光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂〕本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は

- 1) ヘリウム光源のd線を用いて測定した屈折率が1.45以上であり、
- 2) ガラス転移温度（Tg）が75℃以上であり、
- 3) カーボンアークランプを用いたサンシャインウェ

ザオメーター600時間後に測定した ΔE が1.5以下、である。

【0018】この光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は

4) 相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後の ΔE が1.5以下であることが好ましい。

【0019】この光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は

5) S原子の含有量が500ppm以下であることが更に好ましい。この光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂はアルカリ金属原子の含有量が10ppm以下であることが特に好ましい。

【0020】本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなるものであり、前記成分(A)中のイソシアネート基を有する化合物が、(i)いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、(ii)脂肪族ポリイソシアネート、(iii)脂環族ポリイソシアネート、ならびに(iv)(i)乃至(iii)いずれ *

* かのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物である。

【0021】前記イソシアネート基を有する化合物が前記(i)乃至(iii)のイソシアヌレート変性体またはプレポリマーであることが好ましい。

【0022】また20℃において前記成分(A)と前記成分(B)を混合した際の混合初期粘度が10mPa・s以上10000mPa・s以下であることが好ましい。

【0023】前記成分(A)と前記成分(B)の混合後の粘度が、混合初期粘度の2倍に達するまでの時間が2時間以上20時間以下であることも好ましい。

【0024】前記イソシアネート基を有する化合物が多環式脂環族ポリイソシアネートまたはその変性体であることが好ましい。

【0025】前記多環式脂環族ポリイソシアネートが下記一般式[I]

【0026】

【化3】



【式[I]中、m、nはそれぞれ独立に1~5の整数を表す】で表される多環式脂環族ジイソシアネートであることが更に好ましい。

【0027】前記多環式脂環族ポリイソシアネートが前記式[I]中のm、nがともに1である多環式脂環族ジイソシアネートであることが特に好ましい。

【0028】前記イソシアネート基を含有する化合物がジイソシアナトメチルベンゼン、ビス(1-イソシアナト-1,1-ジメチル)ベンゼン、4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン、1-イソシアナト-3,5,5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビスイソシアナトメチルシクロヘキサンの群から選ばれる少なくとも1種であることがもっとも好ましい。

【0029】前記ヒドロキシル基を有する化合物が少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物であることが好ましい。

【0030】前記少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物中に含有される、アルカリ金属原子の含有量が10ppm以下であることが更に好ましい。

【0031】本発明の光電変換装置は光電変換素子を、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)とからなる組成物を用いて硬化封止して得られる光電変換装置であり、前記成分(A)中のイソシアネート基を

有する化合物が(i)いずれのイソシアネート基もベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、(ii)脂肪族ポリイソシアネート、(iii)脂環族ポリイソシアネート、ならびに(iv)(i)乃至(iii)いずれかのポリイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物である。

【0032】光電変換素子としては、発光または受光素子であることが好ましい。光電変換素子が発光ダイオードであることが好ましい。

【0033】本発明に用いられる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、前述の通り少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を含有する成分(B)とからなり、成分(A)と成分(B)とを混合することによって得られるものである。通常、成分(B)はポリオールを含有しており、成分(A)、成分(B)のいずれにおいても必要に応じてその他添加剤を含有してもよい。

【0034】以下、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物、発光および受光素子および発光ダイオード(LED)ランプ、その製造方法について具体的に説明する。

【0035】[光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物] 本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有す

る成分(B)とからなる。

【0036】イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)との混合比は、成分(A)中のイソシアネート基と成分(B)中のヒドロキシル基とのモル比(NCO/OH比)が通常0.5~2.5となるように混合し、0.6~1.8となるようにするのが好ましく、0.8~1.3となるように混合するのがより好ましい。

【0037】本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物を硬化して得られるウレタン系樹脂は、そのガラス転移温度が好ましくは少なくとも75℃、さらに好ましくは少なくとも85℃、最も好ましくは少なくとも90℃であることが望ましい。発光ダイオード(LED)を封止する場合はガラス転移温度は高いほど好ましいが、本発明の技術を用いた場合ではガラス転移温度の上限は200℃程度である。ガラス転移温度が少なくとも75℃であると、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の耐熱および耐候性が増すとともに、弾性率がより向上し、作成した発光ダイオード(LED)ランプの耐久性も向上するので好ましい。

【0038】また、本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂はそのヘリウムd線(587.6nm)による屈折率が好ましくは1.45~1.80であり、より好ましくは1.46~1.75であり、最も好ましくは1.48~1.70であることが望ましい。屈折率が1.45~1.80の範囲にあると光の取り出し効率と屈折率の波長依存性とのバランスに優れるので好ましい。

【0039】また、カーボンアークランプを用いてサンシャインウェザオメータ600時間照射後に測定したΔEが1.5以下であることが好ましく、1.2以下が更に好ましく、1.0以下が特に好ましい。ΔEが1.5を超えると肉眼で感知し得るほどの色差となり、光電変換素子封止用ウレタン系樹脂の透明性が失われるので好ましくない。色差ΔEが1.5以下であるとその差は感知できないか、感知できたとしても極めてわずかの差にとどまるので好ましい。

【0040】相対湿度90%、80℃の恒温室で300時間処理後のΔEが1.5以下であることが好ましく、1.2以下が更に好ましく、1.0以下が特に好ましい。さらに、本発明のウレタン系光電変換素子封止材用は、90℃、80%RHの条件下で600時間経過後のΔEが1.5以下のものが好ましく、更に好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.0以下であるのが望ましい。ΔEが1.5を超えると肉眼で感知し得るほどの色差となり、光電変換素子封止用ウレタン系樹脂の透明性が失われるので好ましくない。色差ΔEが1.5以下であるとその差は感知できないか、感知できたとしても極めてわずかの差にとどまるので好ましい。

【0041】組成物中のS原子の含有量は500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下が更に好ましく、100ppm以下が特に好ましい。S原子の含有量が500ppmよりも高いと、日光、紫外線等の照射により、封止材組成物の黄変、褐変が大きいという不都合がある。また、硫黄原子が銀などの金属成分と反応することがある。

【0042】組成物中のアルカリ金属原子の含有量は、10ppm以下が好ましく、5ppm以下が更に好ましく、3ppm以下が特に好ましい。アルカリ金属成分の含有量が10ppmよりも高いと通電時にイオンによる電気漏洩が生じやすくなり、電気特性が悪化しやすいという傾向がある。アルカリ金属成分の含有量を10ppm以下とすることで、成分(A)と(B)の混合攪拌時の反応性が安定するとともに、樹脂の耐候安定性、さらにはLEDなどを封止しランプ化したときの耐候安定性、電気特性が向上するので好ましい。

【0043】<成分(A)>本発明に使用する成分(A)に含有されるイソシアネート基を有する化合物とは通常、イソシアネート基を有する有機化合物であり、(i)イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、(ii)脂肪族イソシアネート、(iii)脂環族イソシアネート、(iv)それらの混合イソシアネートまたはイソシアヌレート、カルボジイミドやウレトニイミン、ウレトジオン、アロファネート、ピウレットなどのポリイソシアネートの誘導体等やイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー等が挙げられる。

【0044】この中でも分子中に2個以上イソシアネート基を有するイソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、および脂環族ポリイソシアネート化合物やそのイソシアヌレート、カルボジイミド、ウレトニイミン、ウレトジオン、アロファネート、ピウレットなどのポリイソシアネートの誘導体、分子内に2個以上の分子末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートを化学量論的に過剰の条件でヒドロキシル基を有する化合物と反応させることにより得られたイソシアネート基末端を有するウレタンプレポリマー等が好ましい。特に、光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の耐熱性を向上させる観点から、前記ポリイソシアネートの誘導体、およびイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの使用が好ましい。

【0045】(イソシアネート基を有する化合物(イソシアネート))成分(A)に用いるイソシアネート基を有する化合物は、イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、および脂環族イソシアネートを用いることができる。好ましくは、分子内に2個以上の分子末端イソシアネート基を有するポリイソシアネートを用いる。

【0046】本発明の、イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、および脂環族イソシアネート、それらの混合イソシアネートまたはイソシアヌレート、カルボジイミドやウレトニイミン、ウレトジオン、アロファネート、ピウレットなどのイソシアネートの誘導体等やイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー等を用いることで、可使時間、作業性を確保し、さらに耐候安定性を付与することができる。

【0047】イソシアネート基を有する化合物として、イソシアネート基がベンゼン環に直結した構造をもつ芳香族イソシアネートを使用した場合には、ポリオールとの反応性が速く、所望の可使時間を確保できなくなるという問題点がある。また、日光、紫外線等の照射により、封止材組成物の黄変が著しいという不都合があるが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、本発明の光電変換素子封止用ウレタン系樹脂組成物中のイソシアネート基を有する成分(A)として、イソシアネート基が芳香環に直結した構造をもつ芳香族イソシアネートを併用してもよい。

【0048】イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する、イソシアネート基を有する化合物

(i)としては、例えば、1,3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(m-XDI)、1,4-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(p-XDI)、1,3-ビス(1-イソシアナト-1,1-ジメチル)ベンゼン(m-TMXDI)、1,4-ビス(1-イソシアナト-1,1-ジメチル)ベンゼン(p-TMXDI)、1-イソシアナトメチル-3-(1-イソシアナト-1,1-ジメチル)ベンゼン、1-イソシアナトメチル-4-(1-イソシアナト-1,1-ジメチル)ベンゼン、1,4-ジ(イソシアナトエチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0049】脂肪族イソシアネート(ii)としては、例えば、1,5-ジイソシアナトペンタン、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、1,4-ジイソシアナトペンタン、1,6-ジイソシアナト-3,5,5-トリメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-3,3,5-トリメチルヘキサン、1,12-ジイソシアナトドデカン、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアナトヘキサン、1,6,11-トリイソシアナトウンデカン等が挙げられる。

【0050】脂環族イソシアネート(iii)としては、単環式或いは多環式脂環族イソシアネートが挙げられる。単環式脂環族イソシアネートとしては、例えば、1,3-ジイソシアナト-6-メチルシクロヘキサン、1,3-ジイソシアナト-2-メチルシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、1,3-ジイソシアナト

メチルシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトエチルシクロヘキサン、1-イソシアナト-3,5,5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン(H12MDI)、1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(m-H6XDI)、1,4-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(p-H6XDI)、1-イソシアナト-1-メチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン、1-イソシアナト-1-メチル-4-イソシアナトメチルシクロヘキサン、1,3,5-トリイソシアナトメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0051】多環式脂環族イソシアネートとしては、例えば、2,5-ジイソシアナトメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ジイソシアナトメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,5-ジイソシアナトエチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ジイソシアナトエチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,5-ジイソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ジイソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,5-ジイソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ジイソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,5-ジイソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ジイソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトエチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトメチル-6-イソシアナトエチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトメチル-6-イソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトメチル-5-イソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトメチル-6-イソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトエチル-5-イソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトエチル-6-イソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトエチル-5-イソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトエチル-6-イソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトエチル-5-イソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトエチル-6-イソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトブチル-5-イソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトブチル-6-イソシアナトブチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトブチル-5-イソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、2-イソシアナトブチル-6-イソシアナトペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、

10

20

30

40

50

ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタン、

【0061】2-イソシアナトメチル-3-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトエチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタン、2-イソシアナトメチル-3-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトエチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタン、2-イソシアナトメチル-2-イソシアナトプロピル-5-イソシアナトエチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタン、2-イソシアナトメチル-2-イソシアナトプロピル-6-イソシアナトエチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタン等が挙げられる。

【0062】これらのイソシアネートは単独で用いてもよい、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0063】これらのイソシアネートの中でも、好ましくは、1, 3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(m-XDI)、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(p-XDI)、1, 3-ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン(m-TMXDI)、1, 4-ビス(1-イソシアナト-1, 1-ジメチル)ベンゼン(p-TMXDI)、4, 4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン(H12MDI)、1-イソシアナト-3, 5, 5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、1, 3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(m-H6XDI)、1, 4-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(p-H6XDI)、および式〔I〕で表される多環式脂環族イソシアネートである。

【0064】最も好ましくは1, 3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(m-XDI)、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン(p-XDI)、1, 3-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(m-H6XDI)、1, 4-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(p-H6XDI)ビスクロ環を有する2, 5-ジイソシアナトメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタン、2, 6-ジイソシアナトメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタンであり、これら単独またはこれらの混合物である。

【0065】また、これらのポリイソシアネートの誘導体(vi)、例えば、イソシアヌレート、アロファネート、カルボジイミド、ウレトジオン、ウレタン変性体等の脂肪族および/または脂環族のポリイソシアネート誘導体も好ましく使用できる。

【0066】(イソシアネートの製造法)前記イソシアネートの製造法としては特に限定されるものではないが、例えば、2, 5-ジイソシアナトメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタンおよび/または2, 6-ジイソシアナトメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタンであれば、特開平3-220167号公報に記載の、酢酸イソアミルとオルトジクロルベンゼンの混合溶媒を用い、2, 5-および/または2, 6-ジアミノメチルビスク

ロ〔2. 2. 1〕ヘブタンと塩酸ガスで2, 5-および/または2, 6-ジアミノメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘブタンの塩酸塩を得たのち、160℃でホスゲンを理論量の約2. 2倍吹き込み、ホスゲン化を行い、反応終了後、不活性ガスを吹き込み系内のホスゲンを除去、その後溶媒を除き、減圧下精留する方法等で製造される。

【0067】(イソシアネート誘導体(vi))本発明に用いられるイソシアネート誘導体は通常、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の一部を反応させたものであり、例えば、前記イソシアネートの二量化によって生じるウレトジオン、三量化によって生じるイソシアヌレート、イソシアネートとウレタンの反応によって得られるアロファネート、イソシアネートとウレアの反応によって得られるビウレット、2つのイソシアネート基からの脱炭酸によって得られるカルボジイミド、カルボジイミドとイソシアネートの反応によって生じるウレトニイミンなどが挙げられる。これらは、反応液をそのまま用いてもよいし、公知の滴下式の薄膜蒸発装置などを用いて、未反応成分や溶媒等を除去してから用いてもよい。

【0068】(イソシアネート誘導体の製造法)前記イソシアネート誘導体の製造法としては、たとえばイソシアネートの三量化によって生じるイソシアヌレートであれば、ポリイソシアネートにホスフィン類やリチウム、カリウム等のアルカリ金属の塩を添加し、20~150℃で反応することによって得ることができる。また、2つのイソシアネート基から脱炭酸によって生じるカルボジイミドであれば、トリアルキルホスフィンを触媒として用い、150~220℃で反応することによって得ることができる。

【0069】(イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー製造に用いられるヒドロキシル基を有する化合物)前記ウレタンプレポリマーの調製に用いられるヒドロキシル基を有する化合物は、通常のイソシアネートとポリオール等のヒドロキシル基を有する化合物とから得られるポリウレタン樹脂の調製に用いられる化合物を用いることができる。

【0070】本発明で使用されるヒドロキシル基を有する化合物とは、具体的には水やポリオール(分子末端に2個以上のヒドロキシル基を有する化合物)のようなイソシアネートと反応するヒドロキシル基を有する化合物である。

【0071】ポリオールとしては比較的低分子量の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール、あるいはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールの変性物を例示することができる。

【0072】より具体的には比較的低分子量の多価アルコールとしてはエチレングリコール(EG)、ジエチレ

10

20

30

40

50

ングリコール (DEG)、プロピレングリコール (PG)、ジプロピレングリコール (DPG)、1, 3-ブタンジオール (1, 3-BD)、1, 4-ブタンジオール (1, 4-BD)、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (ネオペンチルグリコール、NPG)、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールおよび1, 3-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 2-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 3-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1, 2-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 3-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 4-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1, 2-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、1, 3-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、2, 5-ジヒドロキシメチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2, 6-ジヒドロキシメチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、3, 8-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカン、3, 9-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカン、4, 8-ジヒドロキシメチルトリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカン等の2価アルコール、グリセリン、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-ジオール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオール (TMP)、1, 2, 5-ヘキサントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-シクロヘキサントリオール、1, 3, 5-シクロヘキサントリオール等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、グルコース、シュクロース、フルクトース、ソルビトール、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラール、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラール、シクロヘキサンペンタール (クエルシトール)、シクロヘキサンヘキソール (イノシトール)、キシリトール等の4価以上の多価アルコールが挙げられる。

【0073】ポリエーテルポリオールとしては例えば、比較的低分子量の多価アルコール1種または2種以上あるいはエチレンジアミンなどの脂肪族あるいは芳香族ポリアミンにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の1種または2種以上を付加重合して得られるポリエーテルポリオールおよびテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTME

G) 等が挙げられる。

【0074】ポリエステルポリオールとしては例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等あるいはその他の低分子ポリオールの1種または2種以上とグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合およびカプロラク톤等を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0075】ポリカーボネートポリオールとしては1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等の多価アルコールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の縮合反応より得られるポリカーボネートジオールが挙げられる。

【0076】ポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールの変性物としては、前記の公知のポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等のエチレン性不飽和化合物を重合して得たポリマー分散ポリオール等が挙げられる。

【0077】ヒドロキシル基含有化合物のなかではポリオールが好ましく、材料粘度が低く、得られる光電変換装置の耐水性が一層向上することから、比較的低分子量の多価アルコールやポリエーテルポリオールがより好ましい。

【0078】これらのヒドロキシル基含有化合物は1種単独でまたは必要に応じて2種以上を併用して用いることができる。

【0079】(イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの合成方法) イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの合成方法には特に限定はないが、例えば、イソシアネート基をヒドロキシル基に対して、化学量論的に過剰量を用い、ヒドロキシル基含有化合物と一括してブレンドするか、またはいずれか一方を先に仕込み、他を後から添加して、いずれも10~130℃で1~150時間反応させることにより得ることができる。また、反応速度を向上させるため、公知の触媒を添加して反応させてもよい。

【0080】<成分(B)>本発明に係る成分(B)は、ヒドロキシル基を有する化合物を含有し、通常、1分子中に少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物を含有している。これらヒドロキシル基を有する化合物の中ではポリオールが好ましい。

【0081】さらに、成分(B)に含有されるヒドロキシル基を有する化合物は、ヒドロキシル基を有する化合物をイソシアネート基に対して、化学量論的に過剰量を用い反応させた、ヒドロキシル基末端を有するウレタンプレポリマーであってもよい。

【0082】また、成分(B)には、必要に応じて触媒、希釈剤、架橋剤を含有してもよい。

【0083】さらに、成分(B)には充填剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤等を含有してもよい。これらの、その他添加剤は本発明の効果を損なわない範囲であれば、配合量の一部または全量を成分(A)に配合してもよい。

【0084】・ポリオール

成分(B)に用いられるポリオールとしては、前記成分(A)のウレタンプレポリマーに用いられるものと同じでも異なっても良く、それらを単独で用いても複数併用しても良い。

【0085】ポリオールとしては比較的低分子量の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオールあるいはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールの変性物を例示することができる。これらのポリオールは、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0086】(多価アルコール)より具体的には比較的低分子量の多価アルコールとしてはエチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)、プロピレングリコール(PG)、ジプロピレングリコール(DPG)、1,3-ブタンジオール(1,3-BD)、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール、NPG)、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールおよび1,3-ヒドロキシベンゼン、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1,2-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,2-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1,3-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、1,2-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1,3-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1,4-ビスヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1,2-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、1,3-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、1,4-ビスヒドロキシエトキシカルボニルシクロヘキサン、2,5-ジヒドロキシメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ジヒドロキシメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、3,8-ジヒドロキシメチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、3,9-ジヒドロキシメチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、4,8-ジヒドロキシメチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デ

カン等の2価アルコール、グリセリン、2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1,3-ジオール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-ジオール(TMP)、1,2,5-ヘキサントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,3-シクロヘキサントリオール、1,3,5-シクロヘキサントリオール等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、グルコース、シュクロース、フルクトース、ソルビトール、1,2,3,4-シクロヘキサントテロール、1,2,4,5-シクロヘキサントテロール、シクロヘキサンペントール(クエルシトール)、シクロヘキサンヘキソール(イノシトール)、キシリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセリン等の4価以上の多価アルコールが挙げられる。

【0087】(ポリエーテルポリオール)ポリエーテルポリオールとしては比較的低分子量の多価アルコール1種または2種以上あるいはエチレンジアミンなどの脂肪族あるいは芳香族ポリアミンにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の1種または2種以上を付加重合して得られるポリエーテルポリオールおよびテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)等が挙げられ、そのヒドロキシル基価は50~1000mg KOH/gであるものが好ましい。そのポリエーテルポリオールの製造法として、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等の塩基触媒の存在下、アニオン重合を行い粗製ポリオールを得たのち、水洗、または酸により脱触媒を行なう方法が挙げられる。また、国際公開WO00/23500号公報記載の、分子内にP=N結合を有する化合物、たとえばホスファゼン化合物、ホスファゼニウム化合物あるいはホスフィンオキサイド化合物を触媒としてアルキレンオキサイドの付加重合を行い、粗製ポリエーテルポリオールを得たのち、粗製ポリオールをケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、及びシリカゲルから選ばれた少なくとも1種の吸着剤を用いた方法により脱触媒する方法によっても得られる。

【0088】本発明の成分(B)に用いられるポリオールとしては、多価アルコールおよびポリエーテルポリオールが好ましい。

【0089】特に、ポリエーテルポリオールの製造においては、アルカリ金属化合物を触媒とする方法が最も広く用いられている。その際、本発明において成分(B)中に使用される少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物は、好ましくはその化合物中に含有される、アルカリ金属化合物中のアルカリ金属成分の含有量が10ppm以下、より好ましくは5ppm以下、最も好ましくは3ppm以下であるものである。アルカリ金属成分の含有量が10ppmよりも高いと通電時にイオンによる電気漏洩が生じやすくなり、電気特性が悪化しやすいという傾向がある。アルカリ金属成分の含有量を10p

pm以下とすることで、成分(A)と(B)の混合攪拌時の反応性が安定するとともに、樹脂の耐候安定性、さらにはLEDなどを封止しランプ化したときの耐候安定性、電気特性が向上するので好ましい。

【0090】ポリエーテルポリオール以外のポリオールとしては以下の化合物が例示できる。

【0091】(ポリエステルポリオール)ポリエステルポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等あるいはその他の低分子ポリオールの1種または2種以上とグルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等あるいはその他の低分子ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合およびカプロラクトン等を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0092】(ポリカプロラクトンポリオール)ε-カプロラクトンと多価アルコールより得られるポリオールであり、通常、数平均分子量が500乃至4000、ヒドロキシル基価が30乃至240mg KOH/g程度である。多価アルコールとしては、上記ポリエステルポリオールに用いられる多価アルコールを用いることができる。

【0093】(ポリカーボネートポリオール)1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の多価アルコールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の縮合反応より得られる直鎖脂肪族のジオールであり、通常、ヒドロキシル基価は60乃至200mg KOH/g程度である。

【0094】(ポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールの変性物)ポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールの変性物としては、前記の公知のポリエーテルポリオール乃至ポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチルメタクリレート等のエチレン性不飽和化合物を重合して得たポリマーポリオール等が挙げられる。

【0095】(ポリマー分散ポリオール)本発明のポリエーテルポリオールとしてポリマー分散ポリオールを用いてもよい。このポリマー分散ポリオールはポリエーテルポリオール中で、アクリロニトリルやスチレン等のエチレン性不飽和基含有モノマーをアゾビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤を用いて、分散重合したビニルポリマー粒子分散ポリオールである。ポリエーテルポリオール中に占めるポリマー濃度は、2乃至50質量%程度である。本発明において使用する場合は、ポリマー濃度が10乃至40質量%のものが好ましい。ビニルポリマーとして、スチレンを少なくとも30質量%含有するポリマー分散ポリオールが好ましい。

【0096】(ヒドロキシル基末端ウレタンブレポリマーの合成方法)ヒドロキシル基末端ウレタンブレポリマー

一の合成方法には特に限定はなく、イソシアネート基末端ウレタンブレポリマーと同様の方法で合成すればよい。例えば、ヒドロキシル基をイソシアネート基に対して化学量論的に過剰量を用い、イソシアネート基含有化合物と一括してブレンドするか、またはいずれか一方を先に仕込み、他を後から添加して、いずれも10~130℃で1~150時間反応させることにより得ることができる。

【0097】また、反応速度を向上させるため、公知の触媒を添加して反応させてもよい。

【0098】(触媒)本発明において、イソシアネート基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物との反応において必要に応じ用いられる触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫オキシド等の有機錫化合物、テトラブチルチタネート等の有機チタン化合物、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛などの有機鉛化合物、ネオデカン酸ビスマス、オクチル酸ビスマス等の有機ビスマス化合物などの有機金属系触媒、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、テトラメチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジメチルイミダゾール等の第三級アミンが挙げられる。これらの触媒は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0099】これらの中では、有機金属系触媒が好ましく、有機錫系触媒がより好ましい。触媒を使用する場合の触媒使用量は、イソシアネート化合物に対して、0.001~5重量%、好ましくは0.01~2重量%であるが、発光ダイオードランプ用としては触媒を使用しないのがより好ましい。

【0100】(希釈剤)本発明において、イソシアネート基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物との反応において必要に応じて用いられる希釈剤としては、特に限定されないが、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ブタノン、石油エーテル、n-ヘキサン、トルエン、キシレン、ミネラルスピリットなど沸点が比較的高く、相溶性を確保できるものが好ましい。

【0101】(架橋剤)本発明において、必要に応じて用いられる架橋剤としては、特に限定されず、通常のポリウレタン樹脂組成物の製造に用いられる架橋剤を用いることができる。このような架橋剤としては、たとえば、ジ(アミノメチル)ベンゼン、1-アミノ-3,5,5-トリメチル-3-アミノメチルシクロヘキサン、ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、ジアミノジフェニルメタンとそのポリメリック品のようなポリアミン類が挙げられる。

【0102】これら触媒、希釈剤、架橋剤等は、必要に応じて、ウレタン系樹脂の製造に用いても良い。

【0103】[光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂の製造法]本発明に係る、光電変換素子封止材用ウレタン

系樹脂は、前記イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を含有する化合物を含有する成分(B)とを混合し、反応させることによって製造することができる。

【0104】また、本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂は樹脂中に気泡が混入しないよう、原料組成物を十分に減圧脱泡処理を行なうことが好ましい。その条件は特に限定されるものではないが、たとえば10～100℃、30kPa以下で3～60分間行なう条件が挙げられる。

【0105】また、成分(B)に含有される水分は少ないほど好ましい。成分(B)中のポリオール中に含有される水分は、好ましくは500ppm以下、より好ましくは300ppm以下、最も好ましくは200ppm以下である。

【0106】さらに、成分(B)に添加するその他助剤についても含有される水分量が少ないことが好ましい。ポリオール、その他助剤は使用に際し、予め減圧脱水などを施し、脱水しておくのが好ましい。

【0107】混合方法は特に限定はされず、成分(A)及び成分(B)の二液をスタックミキサーなどを用いて低圧で攪拌混合、吐出してもよいし、高圧にて衝突混合してもよい。また、本発明の光電変換素子封止剤用ウレタン系樹脂組成物はイソシアネートがベンゼン環に直結しない構造を持つ芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート及びこれらイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一つのイソシアネートを用いているため、反応が穏やかであり、予め混合後、貯槽等に貯蔵して必要量を使用することもできる。

【0108】成分(B)中にポリオールを2種以上併用する場合は、あらかじめ混合してからイソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)と混合するのが好ましく、相溶することがより好ましい。

【0109】イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)との混合比は、成分(A)中のイソシアネート基と成分(B)中のヒドロキシル基とのモル比(NCO/OH比)が通常0.5～2.5となるように混合し、0.6～1.8となるようにするのが好ましく、0.8～1.3となるように混合するのがより好ましい。

【0110】成形(硬化)温度は特に限定されないが、通常5℃～220℃であり、20℃～200℃であるのが好ましく、40℃～180℃で行うのがより好ましい。

【0111】成形時間は、1分～10時間が好ましく、1時間～7時間がより好ましい。更に40℃～180℃で1時間～12時間アフターキュアすることが好ましい。

【0112】[光電変換装置およびその製造方法]本発明の光電変換装置に用いられる光電変換素子は特に制限されず、たとえば発光ダイオード、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、エレクトロルミネセンス素子、CCD、太陽電池等が挙げられる。

【0113】本発明の光電変換装置はその使用用途に合わせ、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を含有する化合物を含有する成分(B)とを混合して樹脂組成物を調製し、光電変換素子の目的部位に該組成物を供与して封止し、硬化することによって製造することができる。

【0114】<発光または受光装置およびその製造方法>本発明に係る発光または受光装置に用いられる発光または受光素子は特に制限されず、上記の光電変換装置のうち、たとえば発光ダイオード、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、エレクトロルミネセンス素子、CCD等である。

【0115】本発明の発光または受光装置はその使用用途に合わせ、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を含有する化合物を含有する成分(B)とを混合して樹脂組成物を調製し、発光または受光素子の目的部位に該組成物を供与して封止し、硬化することによって製造することができる。

【0116】<発光ダイオード(LED)ランプおよびその製造方法>本発明に係る発光ダイオード(LED)ランプは、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する成分(B)とからなる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物に、必要に応じて、たとえば、「イルガノックス」#101

0、1076(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社登録商標)、「ヨシノックス」BHT、BB、GSY-930(ウェルファイド(株)登録商標)、「チヌビン」327、328、B-75チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社登録商標)、「トミソープ」800(ウェルファイド(株)登録商標、吉富ファインケミカル社製)、「サノール」LS-770、744、765(三共(株)登録商標)、「スミライザー」GA-80(住友化学工業(株)登録商標)のような酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤等の添加剤を任意に添加した調製物を用いて、型内で発光ダイオードを封止、硬化し得られるものである。これら酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤等の添加剤は予め成分(A)又は(B)中に含有させても、別途添加しても良い。成分(B)に添加するのが一般的である。

【0117】発光ダイオードを製造するための型の材質については特に制限はなく、金属、ガラス、樹脂等を用いればよいが、硬化後の発光ダイオードランプの型からの脱型作業を考慮すると、金属、ガラスにフッ素樹脂等のコーティングを施すか、離型剤を塗布して使用する、あるいは離型性のよいポリプロピレンなどの樹脂製のもの

のを使用するのが好ましい。

【0118】また、型の形状についても特に制限はなく、使用する目的に合わせて、発光ダイオードから発せられた光が好適に利用できる形状のものであればよい。たとえば、丸型、三角型、四角型、立方型、直方型などの形状のものが挙げられる。

【0119】本発明において使用される発光ダイオードには特に限定はないが、たとえば、GaAs、GaAlAs、GaP、GaAsP、ZnSe、ZnS、GaN等の化合物半導体を用いたものである。また、発光ダイオードの発光色についても特に制限はなく、赤、緑、青、黄、橙、黄緑、白などである。

【0120】さらに本発明の発光ダイオードランプの形状は、いわゆるランプ型のみではなく、表面実装タイプであってもよい。

【0121】本発明の発光ダイオード(LED)ランプの製造においては、型に発光ダイオードを予め装填しておき、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する成分(B)とからなる本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物を充填し、常温または加熱下で硬化させるか、あるいは型に予めイソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する成分(B)とからなる本発明の光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物を充填しておき、ここに発光ダイオードを浸漬して常温または加熱下で硬化させることにより製造することができる。

【0122】

【実施例】以下に実施例と比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、本発明では特に断らない限り、「%」等は質量基準を示す。

【0123】(評価、試験方法) 下記の方法により、IR測定、硬さ、ガラス転移温度(および弾性率)、耐衝撃性、屈折率(およびアッペ数)、耐候安定性、(耐高温高湿試験)、(吸水率)、可使時間の測定を行った。

【0124】<ポリエーテルポリオール分析>

(1) ポリオールのヒドロキシル基価及びポリオール中の残存カリウム分の測定 ポリオールのヒドロキシル基価(単位: mg KOH/g)は、JIS K-1557に準拠し、測定した。ポリオール中の残存カリウム分(単位: ppm)は、原子吸光分析装置(パーキンエルマ社製、形式: 5100 PC型)を用いて定量した。定量限界は0.1 ppmである。

【0125】<イソシアネート基含有化合物のイソシアネート基含有量(NCO%)の分析> JIS K-1556に準拠して測定した。

【0126】<光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂及び組成物の物性測定>

(1) S原子含有量の測定

燃焼分解して二酸化硫黄とし、これを滴定セルに吸収させ、白金電極を用いて滴定する元素分析法(三菱化成社製、形式TSX-10)により定量した。検出限界は100 ppmである。

【0127】(2) カリウム分の測定

グラファイト炉を用いた原子吸光分析装置(日立製作所社製、形式Z-5000)により定量した。定量限界は0.05 ppmである。

【0128】(3) IR測定: 島津製作所社製赤外分光光度計を用い、 2270 cm^{-1} のイソシアネート基のピークを追跡し、反応の完結度を調べた。

【0129】(4) 硬さ: Shore A型およびShore D型デュロメーターを用いて行なった。

【0130】(5) ガラス転移温度、弾性率: 固体粘弾性測定装置(セイコー電子工業社製)を用い、周波数5 Hz、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ にて行なった。ガラス転移温度(T_g)は $\tan \delta$ のピーク位置とした。弾性率は 30°C における貯蔵弾性率の値とした。

【0131】(6) 耐衝撃性: JIS K-6262に定められたボタン型に成型したサンプルを2 mの高さからコンクリート面に落下し、サンプルの状態を観察した。

【0132】(7) 屈折率: ブルフリッヒ屈折計を用い、 20°C で測定した。なお、屈折率の値はヘリウム光源のd線(587.6 nm)による屈折率を用いた。

【0133】(8) 耐候安定性: カーボンアークランプを装備したサンシャインウェザオメーターを用い、600時間経過後にサンプルを観察し、黄変の度合いを観察した。黄変の度合いは東京電色社製C-5120色相色差計を用い、色差(ΔE)の測定を行なった。

【0134】(9) 耐高温高湿試験: 硬化した $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ のサンプル片を 80°C 、相対湿度90%の恒温室に300時間静置し、サンプルの外観の変化(黄変の度合い)を観察した。黄変の度合いは東京電色社製C-5120色相色差計を用い、色差(ΔE)の測定を行なった。

【0135】(10) 吸水率: JIS K-7209(プラスチックの吸水率及び沸騰水吸水率試験方法)に記載の方法で行った。サンプル片の大きさは $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ とした。

【0136】(11) 可使時間: 20°C 、相対湿度50%の室内でイソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物を含有する成分(B)を合計100 gとなるように計量し、10分間攪拌したのちB8M型回転粘度計を用い、混合開始5分後の粘度が2倍になるまでの時間を測定し、可使時間とした。

【0137】<発光ダイオードランプの評価、試験方法>

(1) 耐光試験後の外観: 硬化した発光ダイオードラ

ンプを80℃、相対湿度90%の恒温室に300時間静置し、サンプルの外観の変化(黄変の度合い)を観察した。黄変の度合いは東京電色社製C-5120色相差計を用い、色差(ΔE)の測定を行なった。評価は、 ΔE が1.5以下を"○"、1.5を超えた場合を"×"として示した。

【0138】使用材料の調製

調製例1 [ポリオールAの合成]

攪拌機、温度制御計、圧力計、窒素導入管、及び、モノマー導入管を付属した耐圧製オートクレーブ(以下、単にオートクレーブと言う)に、窒素雰囲気下、680.2gのペンタエリスリトール、及び86.23gの水酸化カリウムを装入した。次いで、室温で、窒素置換を行い、6.55kPaまで減圧した。その後、897.3gのプロピレンオキシドを一括装入し、攪拌しながら、115℃まで徐々に昇温していき、同温度で、オートクレーブの圧力に変化が認められなくなるまで、反応を継続した。その後、同温度で、665Paの条件で30分間減圧し、未反応のプロピレンオキシドを回収し、粗製ポリオールAを得た。

【0139】次に、温度計、攪拌機、水冷式コンデンサー、窒素導入管、及び減圧ラインを装着したセパラブルフラスコ(以下、単にセパラブルフラスコと言う)に該粗製ポリオールAを装入し、80℃に昇温した。該温度にて、粗製ポリオールA中の水酸化カリウム1モルに対して、1.03モルのしゅう酸(5重量%の水溶液の形態)を添加し、同温度にて3時間反応を行った。その後、昇温、減圧を行いながら、最終的に、110℃、1.33kPa以下の条件で3時間、同操作を行った。次いで、保持粒径1 μ mのろ紙により減圧ろ過を行い、ポリオールを回収した。得られたポリオールAの水酸基価は、793.5mg KOH/g、残存カリウム分は、1.5ppmであった。

【0140】なお、以下に示す実施例で使用したポリオールは、上記方法に従い合成し、その水酸基価、及びポリオール中の残存カリウム分は、上記の方法により、定量した。

【0141】調製例2 [イソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-1)の合成]

乾燥させ、窒素置換した攪拌装置付きの1リットルのセパラブルフラスコに「コスモネート」(登録商標)NBDI(2,5-ジイソシアナトメチルビスクロ[2,2,1]ヘプタンと2,6-ジイソシアナトメチルビスクロ[2,2,1]ヘプタンの混合物、三井化学社製、以下NBDIと称す)893.4gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 106.6gを加えた。窒素気流下、100℃で8時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 30.0のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-1)を得た。

【0142】調製例3 [イソシアネート基末端ウレタン

ブレポリマー(A-2)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマーの調製に用いたのと同様の装置を用い、NBDI 833.6gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 166.4gを加えた。窒素気流下、100℃で8時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-2)を得た。

【0143】調製例4 [イソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-3)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマーの調製に用いたのと同様の装置を用い、「コスモネート」(登録商標)T-80(2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの80/20重量比の混合物、三井化学社製)776.3gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 223.7gを加えた。窒素気流下、100℃で3時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-3)を得た。

【0144】調製例5 [イソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-4)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマーの調製に用いたのと同様の装置を用いて行なった。「コスモネート」(登録商標)PH(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、三井化学社製)898.0gを仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 102.0gを加えた。窒素気流下、100℃で3時間反応を行い、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-4)を得た。

【0145】調製例6 [イソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-5)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマーの合成に用いたのと同様の装置を用いて行なった。「タケネート」(登録商標)500(1,3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン、武田薬品工業社製)を802.4g仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 197.6gを加えた。窒素気流下、100℃で3時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NCO% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-5)を得た。

【0146】調製例7 [イソシアネート基末端ウレタンブレポリマー(A-6)の合成]

前記調製例1のイソシアネート基末端ウレタンブレポリマーの合成に用いたのと同様の装置を用いて行なった。「タケネート」(登録商標)600(1,3-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、武田薬品工業社製)を186.5g仕込み、ここに調製例1で得たポリオールA 186.5gを加えた。窒素気流下、100℃で8時間反応を行い、室温で1日熟成した後、NC

0% 24.0のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-6)を得た。

【0147】調製例8 [イソシアヌレート誘導体含有ポリイソシアネート化合物(A-7)の合成]

特開平11-302351号公報記載の方法により調製した。すなわち、2-エチルヘキサノール3.0gを10%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド/メタノール溶液3.0gに添加して攪拌した。メタノールを攪拌下に減圧留去して除き、2-エチルヘキサノール1.3-ジオールを添加して、約1%の濃度として三量化触媒液とした。冷却管、温度計、滴下漏斗および攪拌装置を備えた500mlのセパラブルフラスコにNBDI300gを装入し、60℃に液温を保って窒素雰囲気下で攪拌し、三量化触媒液を少量ずつ滴下した。反応開始から約60分で三量化体への転化率が40%を超えたため、三量化反応を液温を100℃に上昇、30分攪拌することによって停止した。液を室温に冷却したのち、150℃、6.7Paの条件下で滴下式の分子蒸留装置を用い、未反応のNBDIモノマーを除去した。得られたA-7はそのNCO%が17.6であった。

【0148】以下の操作は、25℃相対湿度50%の恒温恒湿室にて行なった。

【0149】実施例1

ステンレスカップにNBDI100.0gを入れ攪拌装置で攪拌しながら、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-ジオール(以下TMPと称する)1モルにブロビレンオキサイド(以下、POと称す)を付加したヒドロキシル基価874mg KOH/g、残存カリウム分0.9ppmのポリオール(以下ポリオールBと称する)62.3gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0150】実施例2

実施例1と同様の装置を用いてNBDI100.0gを入れ攪拌しながら、TMPにPOを付加したヒドロキシル基価874mg KOH/g、残存カリウム分1.1ppmのポリオール91.4gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応した後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0151】実施例3

実施例1と同様の装置を用いてNBDI100.0gを入れ攪拌しながら、ジペンタエリスリトールにPOを付加したヒドロキシル基価462mg KOH/g、残存カリウム分1.3ppmのポリオール117.9gを泡を

巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応した後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0152】実施例4

調製例8で得たイソシアヌレート誘導体含有ポリイソシアネート化合物(A-7)44.0gにNBDI66.0gを入れ、攪拌溶解してNCO%31.5のイソシアネート化合物110.0gを調製した。このポリイソシアネート化合物100.0gを実施例1と同様の装置にとり、攪拌装置で攪拌しながら、ポリオールB48.1gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0153】実施例5

調製例2で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-1)100.0gを実施例1と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながらポリオールB45.8gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0154】実施例6

調製例3で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-2)100.0gを実施例1と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながら、ポリオールB36.7gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0155】実施例7

調製例6で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A-5)100.0gを実施例1と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながら、ポリオールB36.7gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0156】実施例8

調製例7で合成したイソシアネート基末端ウレタンプレ

ポリマー(A-6) 100.0gを実施例1と同様のステンレスカップに入れ、攪拌しながら、ポリオールB 36.7gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0157】実施例9

NBDI 100.0gを25℃で攪拌しながら、2-エチル-1,3-ヘキサジオール 71.0gを仕込み10分間攪拌混合して均一に溶解させた後、この均一溶液を金型に移液し、窒素雰囲気下、100℃で5時間反応させ、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0158】実施例10

2-エチル-1,3-ヘキサジオール 127.8gを25℃にて攪拌しながら、グリセリン 5.96gを混合し、ポリオール混合液(C)を得た。NBDI 100.0gを25℃に攪拌しながら、ポリオール混合液(C) 66.9gを仕込み10分間攪拌混合して均一に溶解させた後、実施例1と同様に100℃で5時間反応させ、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0159】実施例11

2-エチル-1,3-ヘキサジオール 127.8gを25℃にて攪拌しながら、1,4-ヘキサジオール 11.5gを混合し、ポリオール混合液(D) 139.3gを得た。NBDI 100.0gを25℃で攪拌しながら、ポリオール混合液(D) 69.6gを仕込み、10分間攪拌混合して均一に溶解させた後、実施例1と同様に100℃で5時間反応させ、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0160】比較例1

イソシアネート基含有成分(A)として「「コスモネート」(登録商標) T-80」(三井化学社製) 100.0gを用い、成分(B)としてポリオールB 73.7gを用いた以外は実施例1と同様の方法によりポリウレタン樹脂を得た。

【0161】比較例2

イソシアネート基含有成分(A)としてあらかじめ溶解しておいた「「コスモネート」(登録商標) PH」(三

井化学社製) 100.0gを用い、成分(B)としてポリオールB 51.3gを用いた。混合開始直後に「コスモネートPH」が析出し、攪拌不能となった。

【0162】比較例3

イソシアネート基含有成分(A)として調製例4にて合成したA-3 100.0gを使用し、成分(B)として実施例1で用いたポリオールB 36.7gを用いた以外は実施例1と同様の方法によりポリウレタン樹脂を得た。

【0163】比較例4

イソシアネート基含有成分(A)として調製例5にて合成したA-4 100.0gを使用し、成分(B)として実施例1で用いたポリオールB 36.7gを用いた以外は実施例1と同様にしてポリウレタン樹脂を得た。

【0164】比較例5

ステンレスカップに1,3-ジ(イソシアナトメチル)ベンゼン 100.0gを入れ攪拌装置で攪拌しながら、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) 129.8gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0165】比較例6

ステンレスカップにNBDI 100.0gを入れ攪拌装置で攪拌しながら、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) 118.6gを泡を巻き込まないように加え、10分間攪拌混合して均一に溶解させた。この均一溶液を50mm×50mmの金型に移液し、窒素ガス雰囲気下、100℃のオープン中で5時間反応させた後、150℃で3時間、アフターキュアの処理を行い、無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0166】実施例1~11、および比較例1~6のすべてにおいてIR測定において、イソシアネート基に伴う吸収ピークは認められなかった。また、実施例1~11、および比較例1~4のS原子含有量は検出限界以下であったのに対し、比較例5、6のS原子含有量はともに1.4%であった。

【0167】実施例1~11、比較例1~6で得られたウレタン樹脂の各測定結果を表1及び表2に示す。

【0168】

【表1】

(表1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリオール中カリウム含有量/ppm	0.9	1.1	1.3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—
組成物中カリウム含有量/ppm	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	—
硬さ(Shore)	88D	86D	90D	91D	89D	90D	90D	89D	62D
ガラス転移温度/℃	84	80	126	134	118	121	118	115	78
弾性率/MPa	2.2×10^9	2.0×10^9	2.6×10^9	2.6×10^9	2.1×10^9	2.5×10^9	2.2×10^9	2.1×10^9	4.0×10^9
屈折率	1.51	1.51	1.51	1.59	1.52	1.52	1.50	1.54	1.49
耐候安定性(ΔE)	1.0	1.1	0.9	1.2	1.0	1.1	1.3	0.9	0.9
耐高温高湿試験(ΔE)	1.1	1.3	0.9	1.1	1.1	1.1	1.3	1.1	1.0
吸水率(%)	0.09	0.10	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	2.14
初期粘度/mPa·s	60	90	190	500	1100	3200	3500	3000	30
可使時間	9時間	11時間	8時間	5時間	8時間	7時間	4.5時間	10時間	10時間
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明

【0169】

* * 【表2】

(表2)

	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリオール中カリウム含有量/ppm	—	—	0.9	0.9	0.9	0.9	—	—
組成物中カリウム含有量/ppm	—	—	0.5	0.6	0.7	0.7	—	—
硬さ(ShoreA)	64D	62D	89D	測定不可	91D	88D	85D	86D
ガラス転移温度/℃	81	80	92	測定不可	122	113	101	105
弾性率/MPa	6.0×10^8	4.5×10^8	2.4×10^9	測定不可	2.3×10^9	2.2×10^9	1.8×10^9	1.9×10^9
屈折率	1.50	1.50	1.54	測定不可	1.54	1.53	1.56	1.59
耐候安定性(ΔE)	1.0	1.0	5.9	測定不可	6.4	9.4	2.1	1.9
耐高温高湿試験(ΔE)	1.0	1.1	6.4	測定不可	7.0	9.9	2.5	2.0
吸水率(%)	1.82	1.90	0.07	測定不可	0.06	0.05	0.13	0.14
初期粘度/mPa·s	50	30	200	測定不可	3000	11000	25	30
可使時間	10時間	9.5時間	25分	測定不可	40分	20分	22時間	>24時間
外観	無色透明	無色透明	褐色透明	白濁	褐色透明	白濁	無色透明	無色透明

【0170】応用実施例1

実施例6で用いたウレタンプレポリマー(A-1)とポリオールを用いて、発光ダイオードランプを作製した。実施例と同様の方法でウレタンプレポリマー(A-1)とポリオールを10分間攪拌混合して均一に溶解させ

た。この液を2.6kPaの減圧条件下で10分間、脱泡操作を行なった後、内径5mm、深さ10mmの型に流し込んだ。続いて、型に注型した光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物中に、リードフレームに設置され、ワイヤーボンディングを施したGaAlAs系発光

ダイオードを浸漬した。次に、型を100℃のオープンに移して3時間反応し、その後120℃で5時間アフターキュアを行い、本発明の発光ダイオードランプを得た。

【0171】 応用比較例1

比較例5の成分(A)と成分(B)を用いて応用実施例1と同様の方法で発光ダイオードランプを作製した。

【0172】 応用実施例1及び応用比較例1で得られた発光ダイオードランプの評価結果を表3に示す。

【0173】

【表3】

	応用実施例1	応用比較例1
耐候試験後の外観	○	×

【0174】

【発明の効果】 本発明に係る光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物は、イソシアネート基を有する化合物を含有する成分(A)とヒドロキシル基を有する化合物*

*を含有する成分(B)とから得られる光電変換素子封止材用ウレタン系樹脂組成物であり、イソシアネート基を有する化合物をイソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、及びこれらイソシアネートの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物としているため、着色が少なく、優れた耐熱、耐候安定性と高い弾性率を有し、かつ硬化性が良好である。また、可使時間が長く、作業性に優れる。

10 【0175】 さらに、本発明に係る発光ダイオードランプは、発光ダイオードを、イソシアネート基がベンゼン環に直結しない構造を有する芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、および脂環族イソシアネートからなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を含有している成分(A)とヒドロキシル基を含有する成分(B)とからなる樹脂組成物を用いて反応硬化封止しているため、前記特徴を有し、封止時の作業性に優れ、耐候安定性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 聡
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(72)発明者 山田 国博
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内
(72)発明者 伊藤 尚登
神奈川県横浜市栄区笠間町1190 三井化学株式会社内
(72)発明者 鳥巢 正昭
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J034 AA01 BA02 BA03 CA01 CA03
CA04 CC01 CC02 CC03 CC11
CC23 CC26 CC45 CC52 CC55
CC62 DC50 DF01 DF02 DF16
DF20 DF21 DG03 DG04 DG05
DG06 DG18 HA01 HA02 HA06
HA13 HC01 HC02 HC03 HC12
HC17 HC22 HC46 HC52 HC53
HC73 JA41 JA42 JA43 QB11
QB17 RA08
5F041 AA44 DA46
5F088 BA11 JA06 JA20